ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN 'T HOFF**

UNTER MITWIRKUNG

VON

S. ARRHENIUS IN STOCKHOLM, E. BECKMANN IN GROSSLICHTERFELDE, G. BREDIG IN KARLSRUHE I. B.
E. COHEN IN UTRECHT, H. GOLDSCHMIDT IN KRISTIANIA, F. HABER IN DAHLEM,
A. HANTZSCH IN LEIPZIG, A. HORSTMANN IN HEIDELBERG, H. C. JONES IN BALTIMORE,
M. LE BLANC IN LEIPZIG, H. LE CHATELIER IN PARIS, O. LEHMANN IN KARLSRUHE,
W. NERNST IN BERLIN, A. A. NOYES IN BOSTON, O. PETTERSSON IN STOCKHOLM,
L. PFAUNDLER IN GRAZ, SIR W. RAMSAY IN LONDON, TH. W. RICHARDS IN CAMBRIDGE,
R. SCHIFF IN PISA, T. E. THORPE IN LONDON, P. WALDEN IN RIGA, R. WEGSCHEIDER IN WIEN

SOWIE ANDEREN FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

WILHELM OSTWALD

EMER. PROFESSOR D. UNIVERS. ZU LEIPZIG

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

CARL DRUCKER

XCII. BAND. 5. HEFT

MIT 34 FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG

VERLAG VON WILHELM ENGELMANN

1918

Ausgegeben am 26. Februar 1918.

Preis des Bandes (6 Hefte) M. 22.—.



Inhalt.

Über die Photolyse des Uranylformiates.

Von

E. C. Hatt.

(Mit 19 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 9. 3. 17.)

Einleitung.

G. Trümpler[1]) hat wahrscheinlich gemacht, dass bei Einwirkung des Lichtes auf U^{VI} gleichzeitig eine höhere und eine niedere Oxydationsstufe entstehen. Obwohl deren genaue Kennzeichnung zurzeit nicht möglich ist, so wollen wir doch, um den Gedanken festzulegen, die Annahme einführen, dass die niedere Stufe durch U^{III} und die hohe durch U^{VIII} bestimmt sei, entsprechend der Reaktionsgleichung:

$$5\,U^{VI} + \text{Licht} = 3\,U^{VIII} + 2\,U^{III}.$$

Die Rückverwandlung in U^{VI} scheint mit der Fluoreszenz zusammenzuhängen. Mitanwesende dritte Stoffe, die mit U^{III} oder U^{VIII} oder mit beiden reagieren, sind imstande, den stationären Zustand im Licht weitgehend zu beeinflussen, wie an der Aufhebung der Fluoreszenz und der Aufhebung und Umkehrung des Becquerel-Effektes zu erkennen ist. Der chemische Mechanismus dieser Wirkungen musste in den bekannten Photokatalysen der Uranylsalze zum Ausdruck kommen. Von diesem Gesichtspunkte aus versprach eine Untersuchung derselben interessante Aufklärungen, die möglicherweise auch auf verschiedene schwebende Fragen der allgemeinen Photochemie Licht werfen mussten. Zu diesem Zwecke unternahm ich auf Veranlassung von Prof. Baur und in unmittelbarem Anschlusse an die in G. Trümplers Arbeit am Schlusse[2]) aufgeworfenen Probleme eine Untersuchung der Zersetzung des Uranylformiates im Licht. Die Wahl fiel gerade auf das Formiat wegen der Eindeutigkeit der Reaktion. Es lag im Rahmen des vorgesteckten Zieles, die Untersuchung zu erstrecken auf den Konzentrationseinfluss, den Einfluss der Lichtstärke und denjenigen mannigfaltiger zusätzlicher Stoffe. Hierüber wird im folgenden berichtet.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **90**, 449 (1915).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **90**, 454 (1915).

Es ist schon seit lange bekannt, dass gewisse organische Verbindungen bei Gegenwart von Uranylsalzen im Licht oxydiert werden. Bei der Oxydation der Ameisensäure, bzw. bei der Zersetzung des Uranylformiates, wurde von H. Schiller[1]) festgestellt, dass die Reaktion nach der Formel:

$$UO_2SO_4 + HCOOH + H_2SO_4 = U(SO_4)_2 + CO_2 + 2H_2O$$

verläuft. Sonst wurde die Zersetzung des Uranylformiates noch von M. Boll[2]) untersucht, mit dem Ergebnis, dass ultraviolettes Licht von $\lambda = 2536$ A.-E. keine Zersetzung bewirkt, und von G. Courtois[3]), der zum Schlusse kommt, dass Uranylformiat sich im Lichte unter Entwicklung von Kohlenoxyd und Kohlensäure zersetzt, was nach den Untersuchungen Schillers[4]), sowie nach meinen eigenen nicht zutrifft.

Experimenteller Teil.

a) Allgemeine Anordnung.

1. Lichtquellen.

Als Lichtquelle für die Mehrzahl der Versuche diente mir eine Quarzquecksilberbogenlampe von Heraeus-Hanau. Bei den Versuchen mit hoher Lichtstärke wurden zwei dieser Lampen angewendet. Zur Veränderung der Beleuchtungsstärke änderte ich teils die Lampenspannung, teils den Abstand von den belichteten Röhrchen. Aus diesem Grunde war es nötig, die Helligkeitswerte der Hg-Lampen in Abhängigkeit von der Belastung zu bestimmen.

Die Photometrierung fand in einem Laboratorium des eidg. Physikgebäudes statt, und ich möchte an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. Schweitzer und Herrn Privatdozenten Dr. Piccard, die mir in zuvorkommender Weise das Laboratorium sowie die benötigten Messinstrumente zur Verfügung stellten, meinen besten Dank aussprechen.

Der Versuchsgang war der gleiche, wie der von Küch und Retschinsky[5]) bei der Photometrierung einer ähnlichen Lampe befolgte. Es wurde zunächst eine Metallfadenlampe (100kerzige Halbwattlampe für 110 Volt) mit der Amylazetatlampe nach Hefner-Alteneck photometriert, hierauf eine bei konstanter Spannung brennende Hg-Lampe mit der Metallfadenlampe verglichen. Diese Hg-Lampe diente nun als

---

1) Zeitschr. f. physik. Chemie **80**, 641 (1912).
2) L'évolution photochimique des électrolytes. Thèse (Paris 1914). S. 80.
3) Compt. rend. **158**, 1511 I. (1914).
4) Loc. cit.
5) Ann. d. Phys. [4] **20**, 563 (1906).

Vergleichslampe für die zweite, an welcher man verschiedene Spannungen anlegte. Die Länge der Photometerbank betrug 575 cm, als Photometer wurde die Konstruktion nach Lummer-Brodhun in der Ausführungsform von Schmidt und Haentsch verwendet.

Für die erste Lampe wurden folgende Werte erhalten:

Tabelle 1.

Volt	Ampère	Watt	H. K.	Watt/H. K.
21	2·1	44	23·8	1·91
25	2·3	58	31·0	1·87
30	2·9	87	52·2	1·66
38	3·1	118	92·3	1·28
46	3·1	143	132	1·09
52	3·1	162	205	0·78
60	3·1	186	280	0·66
68	3·0	204	395	0·52
76	2·9	221	503	0·44
81	2·9	235	594	0·39
81·5	2·9	246	691	0·36
88	2·95	260	800	0·33
92	3·0	276	900	0·31

Hierauf wurde Lampe 1 als Vergleichslampe verwendet und für Lampe 2 folgende Werte erhalten:

Tabelle 2.

Volt	Ampère	Watt	H. K.	Watt/H. K.
21	2·4	50	24	2·08
27	2·95	80	42	1·88
30	3·0	90	58	1·55
34	3·05	104	74	1·40
43	3·05	131	120	1·09
47	3·05	143	154	0·93
52	3·05	159	201	0·79
57	3·05	174	257	0·68
63	3·05	192	365	0·52
70	3·05	214	492	0·43
76	3·0	228	585	0·39
82·5	3·0	248	704	0·35
87·5	3·0	263	760	0·34

Bei dem Vergleich der Hefnerlampe mit der Metallfadenlampe scheint erstere oranges und letztere grünes Licht auszusenden, und beim Vergleich der Metallfadenlampe mit der *Hg*-Lampe scheint ebenfalls das Quecksilberlicht grün und das Licht der Glühlampe orange.

Beides erschwert den Vergleich der Helligkeiten und bedingt subjektive Fehler infolge der persönlichen Farbenempfindlichkeit des Beobachters, so dass die Messungen nur etwa auf $\mp 5\%$ genau sein dürften. Die relativen Helligkeitswerte der *Hg*-Lampe bei den verschiedenen Spannungen sind offensichtlich viel genauer, ca. $\mp 1\%$, da der absolute Fehler bei allen Werten annähernd der gleiche ist. Der Kurvenverlauf stimmt mit dem von Küch und Retschinsky[1]) im allgemeinen gut überein.

Die von M. Boll[2]) für die Abhängigkeit des Wattverbrauches der von ihm benutzten *Hg*-Lampe von der Elektrodenspannung aufgestellte Formel:

$$\text{Volt} = 0{\cdot}175\ \text{Watt} + 20$$

lässt sich nicht, wie Boll glaubt, für jede beliebige *Hg*-Lampe bei jeder beliebigen Spannung verallgemeinern. Die obige Formel ist sowohl nach meinen Messungen, wie nach denen von Küch und Retschinsky nur für eine bestimmte Spannung richtig, und ergibt für niedere Belastung der Lampe zu grosse, für hohe Belastung zu kleine Spannungswerte.

Bei einigen Messungen wurde als Lichtquelle eine 3000kerzige Halbwattlampe der Firma Philips-Holland verwendet. Diese Glühlampe wurde, um ein gleichmässigeres Licht zu erhalten, statt mit der Normalspannung von 210 Volt nur mit 196 Volt belastet, und ihre Helligkeit bei dieser Spannung betrug nach den Angaben der Fabrik 2380 H. K. in horizontaler Richtung $\mp 30^0$.

Bei einem grösseren Teil der Versuche wurde das direkte Sonnenlicht als Lichtquelle verwendet. Die Versuche fanden nur an wolkenlosen Tagen zur Zeit der grössten Sonnenhöhe statt, und wurden kaum durch die Helligkeitsschwankungen, die durch den Wasserdampf- und Staubgehalt der Atmosphäre verursacht werden, beeinflusst, wie Vergleichsversuche es beweisen. Photometriert wurde das Sonnenlicht mit einem Chlorsilberpapierphotometer (Wynne Infaillible Photometer), und die Schwärzungsdauer mit derjenigen der hochkerzigen Glühlampe verglichen, da nach Bunsen und Roscoe[3]) die Schwärzungsdauer von Chlorsilber umgekehrt proportional der Beleuchtungsstärke ist. Die auf diese Weise berechnete Beleuchtungsstärke betrug 500000 Lux[4]). Dieser

[1]) Loc. cit.

[2]) Loc. cit. S. 52 und Compt. rend. **156,** 314 I. (1913).

[3]) Ann. d. Phys. **117,** 536 (1862).

[4]) C. Dorno, Studie über Licht und Luft des Hochgebirges, Braunschweig 1911, S. 104—105, gibt als Helligkeitswerte der gesamten, bzw. blauvioletten Sonnen-

Wert gibt natürlich nur das Verhältnis der auf Chlorsilberpapier wirkenden Strahlen in den beiden Lichtquellen an.

Da sowohl die Glühlampe, wie auch die *Hg*-Lampe nicht punktförmig sind, sondern eine lineare Ausdehnung haben, so gilt für sie bei Berechnung der Abhängigkeit der Beleuchtungsstärke von der Entfernung der Lampe die Formel[1]):

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{r_2 \,.\, \mathrm{arctg}\,\frac{x}{r_1}}{r_1 \,.\, \mathrm{arctg}\,\frac{x}{r_2}},$$

wo x die halbe Länge des Lichtbogens ist und r der Abstand. Bei der in beiden Fällen vorliegenden linearen Ausdehnung der Lichtquelle von 6 cm wird bei grösseren Entfernungen als 45 cm der Wert von:

$$r_2 \,.\, \mathrm{arctg}\,\frac{x}{r_1}, \quad \text{bzw.} \quad r_1 \,.\, \mathrm{arctg}\,\frac{x}{r_2}$$

so angenähert gleich demjenigen von r_2^2, bzw. r_1^2, dass die Formel für die punktförmige Lichtquelle:

$$I_1 : I_2 = r_2^2 : r_1^2$$

hinreichend richtig wird.

2. Herstellung der Stammlösungen.

Für die Versuche wurden folgende Lösungen verwendet:

A. Uranylsulfatlösung.

165 g Uranylsulfat (Präparat von C. A. F. Kahlbaum) wurden zu 3800 ccm in 2-norm. H_2SO_4 gelöst. Die Lösung wurde nach der Methode von Pulman-Titlestad[2]) analysiert wie folgt:

Je 1 ccm der Lösung wurde in einen 100 ccm fassenden Stehkolben aus Jenaer Glas gegeben, und hierzu 10 ccm Schwefelsäure 1 : 4 Vol.-Teile und ca. 5 g reines granuliertes Zink. Der Kolben wurde unter 45° in eine Klammer eingespannt und über eine kleine Flamme zum Sieden erhitzt. Hierauf dreht man die Flamme etwas herunter, und man erhitzt solange, bis die Flüssigkeit eine olivgrüne Farbe angenommen hat. Man kühlt dann den Kolben mit Wasser ab, und schüttelt ihn bis die olive Farbe in hellgrün umschlägt. Die olive Farbe rührt

---

strahlung für die gleiche Jahreszeit 150000, bzw. 2000000 Lux, verglichen mit der gesamten, bzw. blauvioletten Strahlung der Hefnerlampe.

[1]) G. Trümpler, Zeitschr. f. physik. Chemie **90**, 395 (1915).

[2]) N. Titlestad, Zeitschr. f. physik. Chemie **72**, 259 (1910).

von U^{III}-Salzen her, die an der Luft sehr leicht zu U^{IV}-Salzen oxydiert werden. Zwar ist das Schütteln der Lösung an der Luft nicht absolut genau, da entweder noch etwas U^{III} in der Lösung sein kann, oder auch bereits ein wenig U^{IV} zu U^{VI} oxydiert sein kann, doch trifft man den stöchiometrischen Punkt immerhin ziemlich genau, wenn man eine grössere Anzahl von Bestimmungen ausführt, und das Mittel daraus nimmt, wie das sofort anzuführende Beispiel zeigt. Die hellgrüne Lösung wird in ein Becherglas gegeben, der Kolben zweimal mit H_2SO_4 1 : 4 Vol.-Teile ausgespült und mit $^1/_{100}$-norm. $KMnO_4$ auf Farbenumschlag titriert.

1 ccm reduzierte UO_2SO_4-Lösung verbraucht $^1/_{100}$-norm. $KMnO_4$	14·10 ccm
	14·05 „
	13·70 „
	14·20 „
	13·70 „
	13·75 „
	14·10 „
	14·20 „
	13·70 „
	13·90 „
$^1/_{100}$-norm. $KMnO_4$ im Mittel	13·94 ccm

Der Titerfaktor der angewendeten Permanganatlösung betrug 0·9062, so dass 1 ccm der Uranylsulfatlösung:

$$13{\cdot}94 \,.\, 0{\cdot}9062 \,.\, 0{\cdot}001833 = 0{\cdot}023154\,\mathrm{g}\ UO_2SO_4$$

enthielt. Die Lösung war danach:

0·063166-normal.

Für die spätere Verwendung der Uranylsulfatlösung, die weiter unten mit UO_2SO_4 bezeichnet wird, spielt die Unsicherheit der Gehaltsbestimmung, die höchstens $\mp 2\,^0/_0$ beträgt, keine Rolle.

B. Uranosulfatlösung.

43 g Uranylsulfat (Präparat von C. A. F. Kahlbaum) wurden in einem Liter $^1/_1$-norm. H_2SO_4 gelöst, und die Lösung in ein Becherglas gegeben. In das Becherglas kam eine Tonzelle mit $^1/_1$-norm. H_2SO_4 als Anolyt und ein Platinblech von 6 . 2·5 cm als Anode. Kathode war ein Platinblech von 64 qcm. Es wurde nun 48 Stunden lang bei einer Stromstärke von 1 Amp. elektrolysiert, wobei man das Ende der Reduktion an der Wasserstoffentwicklung bemerkt. Die dunkelgrüne Ka-

thodenflüssigkeit wird in einer lichtdichten Bürettenflasche unter Wasserstoffdruck aufbewahrt.

Die Gehaltsbestimmung geschieht durch Titration mit $KMnO_4$ und ist vollständig genau, wie folgendes Beispiel zeigt:

10 ccm der Lösung + 10 ccm H_2SO_4 1 : 4 Vol.-Teile verbrauchen
17·56 ccm $^1/_{10}$-norm. $KMnO_4$. $F = 0·9270$
17·56 „
17·55 „
17·57 „

Im Mittel 17·56 ccm $^1/_{10}$-norm. $KMnO_4$

$$17·56 . 0·9270 . 0·02152 = 0·3503 \text{ g } U(SO_4)_2 \text{ in 10 ccm.}$$

Die Lösung ist demnach: 0·08137-normal.

C. Ameisensäure.

Die normale Ameisensäure wurde je nach Bedarf durch Verdünnen von reiner 90%iger Ameisensäure (Präparat von C. A. F. Kahlbaum) mit destilliertem Wasser und genauem Einstellen auf normal durch Titration mit $NaOH$, in Mengen von je 1 Liter hergestellt. Diese normale Ameisensäure wird in der Folge kurz mit $HCOOH$ bezeichnet.

3. Versuchsanordnung und Analysengang.

Die von mir angewendete Versuchsanordnung war folgende:

Eine Lösung von Uranylsulfat in verdünnter Schwefelsäure wurde mit einem gemessenen Überschuss von Ameisensäure versetzt und unter Luftabschluss belichtet. Da die Bestimmung der entwickelten Kohlensäure sowie diejenige der verbrauchten Ameisensäure auf experimentelle Schwierigkeiten stiess, so wurde die Menge des gebildeten Uranosalzes, die ihnen nach den erwähnten Untersuchungen H. Schillers proportional ist, gemessen.

Um die Photolyse zu untersuchen, kann man entweder die entwickelte Kohlensäure gasometrisch messen, oder das Uranosalz titrieren. Vorversuche über die Gasentwicklung zeigten, dass dieselbe wegen unkontrollierbaren Übersättigungen und auch wegen veränderlicher Löslichkeit der Kohlensäure nicht mit der nötigen Gleichmässigkeit vor sich geht. Daher ist der zweite Weg beschritten worden, und es war der allgemeine Gang der Versuche folgender: In den mit CO_2 gefüllten Reagensröhren (160 mm lang und 16 mm Durchmesser) wurde mit einer Pipette je 10 ccm der kurz vorher gemischten Uranylsulfatlösung + Ameisensäure gegeben, und die Röhren sodann am Ge-

bläse zugeschmolzen und bis zu ihrer Belichtung unter Lichtabschluss aufbewahrt. Wurden die Röhren senkrecht aufgestellt, so bot die enthaltene Flüssigkeitsmenge einem horizontalen Lichtstrahl eine Fläche von 10 qcm zur Belichtung dar. Die Analyse des Rohrinhaltes geschah nach einer eigens von mir ausgearbeiteten Methode, da die von H. Schiller[1]) angegebene Titrationsmethode sich für meine Zwecke als nicht genügend scharf erwies. Ich verfuhr wie folgt:

In eine Trichterröhre mit Hahn, deren weiter Teil eine Länge von 25 cm auf einen Durchmesser von 42 mm aufweist, kommen zwei 8—10 mm hohe Schichten von Goochtiegelasbest, die zwischen drei perforierten Porzellanplatten gelagert sind. Auf der obersten Siebplatte gibt man etwas ganz fein aufgeschwemmten Asbest, saugt ihn fest und gibt darüber eine 3 cm hohe Schicht Glaskugeln von 8 mm Durchmesser, die verhindern sollen, dass der Asbest beim Eingeben der Flüssigkeit wieder aufgeschwemmt wird. Die Röhre wird mit einem Gummistopfen verschlossen, durch dessen weite Bohrung ein ca. 8 mm weites Glasrohr geht, und durch dessen enge Bohrung die Wasserstoffzuleitungsröhre geführt ist. An die Trichterröhre ist unten ein Saugkolben von 400 bis 500 ccm Inhalt angeschlossen (vgl. Fig. 1).

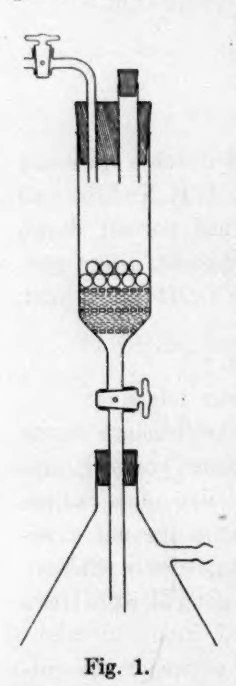


Fig. 1.

In die Röhre gibt man mittels eines Trichters durch das weite Glasrohr 100—150 ccm $^1/_5$-mol. Ammoniumazetatlösung und 15—20 ccm Natriumphosphatlösung ($^1/_{10}$-mol.), hierauf die zu analysierende Uranlösung, die höchstens $^1/_{10}$-norm. an Uran, gelöst in 10 ccm $^2/_1$-norm. oder schwächerer Säure, ist. Es fällt sofort ein voluminöser Niederschlag von einem Gemisch von gelbgrünem Uranylammoniumphosphat und blaugrünem Uranophosphat, der abgesaugt und zweimal mit je 50 ccm $^1/_{10}$-mol. Ammoniumazetatlösung ausgewaschen wird. Vor dem Absaugen hat man das weite Glasrohr mit einem Gummistopfen verschlossen, nachdem man die über der Flüssigkeit befindliche Luft mittels Wasserstoff vertrieben hat. Ebenso geschieht das weitere Auswaschen, Absaugen usw. unter Wasserstoff, um die Oxydation des U^{IV} zu U^{VI} zu verhindern. Hierauf gibt man 20 ccm H_2SO_4 1 : 4 hinzu, lässt drei Minuten stehen, saugt ab und wäscht zweimal mit je 20 ccm H_2SO_4 1 : 4 nach. Die

[1]) Dissertation, S. 62, Braunschweig 1912.

abfiltrierte Schwefelsäure, die sämtliches Uran gelöst enthält, wird mit $^1/_{100}$-norm. $KMnO_4$ auf Farbenumschlag titriert, und der Uranosalzgehalt nach der Formel berechnet:

$$5\,U(SO_4)_2 + 2\,KMnO_4 + 2\,H_2O = 5\,UO_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + K_2SO_4 + 2\,H_2SO_4,$$

hieraus folgt:

$$1 \text{ ccm } ^1/_{100}\text{-norm. } KMnO_4 = 0{\cdot}0011925 \text{ g Uran als } U^{IV}.$$

Wichtig ist das Auswaschen des Niederschlages mit verdünnter Ammoniumazetatlösung, sowie das Auflösen desselben in ziemlich starker Schwefelsäure, wie folgende Versuche zeigen:

1 ccm $U(SO_4)_2$ + 1 ccm UO_2SO_4 + 5 ccm $HCOOH$ gefällt und der Niederschlag

1 mal ausgewaschen verbrauchen	18·60 ccm	$^1/_{100}$-norm.	$KMnO_4$
„ „ „	18·52	„	„
2 mal „ „	17·81	„	„
„ „ „	17·79	„	„
3 mal „ „	17·79	„	„
„ „ „	17·80	„	„

1 ccm $U(SO_4)_2$ + 1 ccm UO_2SO_4 + 5 ccm $HCOOH$ gefällt und der Niederschlag in $^2/_1$-norm. H_2SO_4 aufgelöst und

1 mal mit $^2/_1$-norm. H_2SO_4 gewaschen verbrauchen	15·20 ccm	$^1/_{100}$-norm.	$KMnO_4$
„ „ „ „ und 1 mal mit H_2SO_4 1 : 4 gewaschen verbrauchen	17·60	„	„

1 ccm $U(SO_4)_2$ + 1 ccm UO_2SO_4 + 5 ccm $HCOOH$ gefällt und der Niederschlag in H_2SO_4 1 : 4 aufgelöst und]

2 mal mit H_2SO_4 1 : 4 gewaschen verbrauchen	17·80 ccm	$^1/_{100}$-norm.	$KMnO_4$
„ „ „ „ „	17·80	„	„
„ „ „ „ „	17·81	„	„
„ „ „ „ „	17·79	„	„
„ „ „ „ „	17·81	„	„

Obige Resultate beweisen die Brauchbarkeit der Methode, die bei sämtlichen Bestimmungen von Uranosalz neben Ameisensäure bei den folgenden Versuchen angewendet wurde.

Beim Titrieren von Uranosalz mit $KMnO_4$ ist zu bemerken, dass die anfangs dunkelgrüne Lösung beim Zugeben von $KMnO_4$ zunächst immer heller bis nahezu farblos wird, und erst bei weiterer Zugabe von $KMnO_4$ allmählich die gelbgrüne Farbe der Uranylsalze zeigt. Vielleicht ist diese Erscheinung dadurch zu erklären, dass die Farbe der U^{IV}- und Mn^{II}-Salze ungefähr komplementär ist.

b) Versuche mit Uranylsulfat + Ameisensäure.

1. Vorversuche.

Durch Belichten bei Tageslicht von Uranylformiatlösungen in Gärungsröhrchen der gebräuchlichen Form, habe ich durch Messung der Gasentwicklung in mehreren Versuchsreihen zunächst festgestellt, dass die Geschwindigkeit in verdünnter Lösung sowohl mit der Konzentration des Uranylsulfates, wie mit derjenigen der Ameisensäure anwächst, und in roher Annäherung beiden proportional ist. Sodann fand lich, dass Lösungen von Urantrioxyd in starker (30 %iger) Ameisensäure für sich mehrmals empfindlicher sind als bei gleichzeitiger Gegenwart von Natriumformiat. Dagegen macht es keinen fühlbaren Unterschied, ob zu einer schwefelsauren Lösung von Uranylsulfat freie Ameisensäure oder deren Natriumsalz hinzugefügt wird. Löst man Natriumuranat in 30 %iger Ameisensäure auf, so ist die Lösung weniger empfindlich, als wenn an Stelle des Uranats eine schwefelsaure Lösung von Uranylsulfat genommen wird. Geht man zu ganz starken Lösungen von Ameisensäure über, bis 90 % Ameisensäure, so nimmt die Lichtempfindlichkeit ab.

Was die Fluoreszenz der gemischten Lösungen anbelangt, so ist zu bemerken, dass Schwefelsäure dieselbe erhöht und Ameisensäure herabdrückt, und dass sie während der Zersetzung im Licht allmählich verschwindet. Der folgende Versuch liefert ein Beispiel:

Es wurden folgende Lösungen hergestellt und auf ihre Fluoreszenz untersucht:

I.	1 ccm	UO_2SO_4	+	1 ccm	1/5-norm.	H_2SO_4	+	13 ccm	$HCOOH$
II.	1 „	„	+	2 „	„	„	+	12 „	„
III.	1 „	„	+	5 „	„	„	+	9 „	„
IV.	1 „	„	+	10 „	„	„	+	4 „	„

Hierbei zeigte sich, dass die Lösungen I. und II. nicht fluoreszierten, die Lösung III. schwach, und die Lösung IV. ziemlich stark fluoreszierte.

Die Lösungen werden nun alle in Gärungsröhrchen eingefüllt und 15 Minuten lang belichtet. Nach dieser Belichtung bei direktem Sonnensicht zeigten die Lösungen I., II. und III. keine Fluoreszenz, bei IV. war ein schwacher Schein zu bemerken, der möglicherweise noch Fluoreszenz war. Nun wurden die Lösungen noch weitere 30 Minuten belichtet, und nach dieser Zeit war nirgends mehr Fluoreszenz zu beobachten.

2. Versuche über den Konzentrationseinfluss.

Zuerst wollte ich den Einfluss der Konzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit studieren. Zu diesem Zwecke belichtete ich eine Serie von zwölf unter CO_2 zugeschmolzenen Reagensröhren, die je 5 ccm UO_2SO_4 und 5 ccm $HCOOH$ enthielten, in 50 cm Abstand, der mit 196 Volt brennenden Glühlampe. Nach bestimmten Zeitintervallen wurde ein Röhrchen aus dem Gestell herausgenommen und in der oben angegebenen Weise der Uranosulfatgehalt mit $^1/_{100}$-norm. $KMnO_4$ titriert. In der folgenden Tabelle 3 findet man in der ersten Reihe die Ordnungsnummer der Röhrchen, in der zweiten die Belichtungszeit in Stunden, in der dritten die verbrauchte Menge $KMnO_4$ in ccm, in der vierten den Umsatz in Prozenten des Gesamtumsatzes. Diese Einteilung ist auch in den folgenden Tabellen beibehalten worden.

Tabelle 3.

Versuch 1.

Glühlampe 2380 H. K. Abstand 50 cm. $E = 9560$ Lux.

5 ccm UO_2SO_4 + 5 ccm $HCOOH$.

1	2	3·5	5·5
2	4·25	6·3	10·0
3	6·25	8·7	13·8
4	17	16·0	25·4
5	20	17·7	28·0
6	41	27·3	43·2
7	48	29·9	47·5
8	65	35·2	55·7
9	74·5	37·0	58·5
10	96	41·2	65·0
11	113	43·5	69·0
12	146	46·7	74·0

Trägt man die verbrauchten Mengen $KMnO_4$ auf der Ordinate und die entsprechenden Zeiten auf der Abszisse eines Achsenkreuzes ab, so erhält man die in Fig. 2, Kurve 1 wiedergegebene Umsatz-Zeitkurve, weiterhin als $c-t$-Kurven bezeichnet (c = Konzentration, t = Zeit).

Nun wurde der gleiche Versuch wiederholt, mit der Abänderung, dass nur 2·5 ccm UO_2SO_4 und 5 ccm $HCOOH$ in jedes Röhrchen eingegeben wurde und mit 2·5 ccm $^2/_1$-norm. H_2SO_4 auf 10 ccm aufgefüllt wurde, um die gleiche H_2SO_4-Konzentration wie in Versuch 1 zu haben. Die Ergebnisse dieses Versuches sind in Tabelle 4 wiedergegeben.

Tabelle 4.

Versuch 2.

Glühlampe 2380 H. K. Abstand 50 cm. $E = 9560$ Lux.

5 ccm $HCOOH$ + 2·5 ccm UO_2SO_4 + 2·5 ccm $^2/_1$-norm. H_2SO_4.

1	2	2·7	8·5
2	5	5·9	18·6
3	8	8·1	25·5
4	17	14·0	44·2
5	30	20·5	64·8
6	48	25·2	79·5
7	56	26·2	83·0
8	72	28·7	90·5
9	78	29·7	94·0

Fig. 2.

Die entsprechende $c - t$-Kurve ist in Fig. 2, Kurve 2 wiedergegeben.

Betrachten wir diese beiden Kurven, so bemerken wir zunächst, dass die R. G. nicht konstant ist, sondern am Anfang schnell, gegen Ende immer langsamer abnimmt, so dass die Kurve am Schlusse fast asymptotisch mit der Linie von totalem Umsatz verläuft. Dies tritt besonders beim Versuch mit kleinerer Uranylsalzkonzentration hervor, der bis zu 94 $^0/_0$ des Gesamtumsatzes geführt wurde.

Die Gestalt der Kurve ist überaus merkwürdig. Vergleicht man die Anfangsgeschwindigkeiten der Versuche 1 und 2, so sieht man, dass beide zwar nicht gleich gross erscheinen, aber doch als annähernd gleich zu betrachten sind mit Rücksicht auf die Unsicherheit in der graphischen Bestimmung der momentanen Anfangsgeschwindigkeit. Wir

können also sagen, dass in einem Konzentrationsintervall, das dem halben Umsatz in Versuch 1 entspricht, die Lichtabsorption praktisch vollständig bleibt. Ist die umgesetzte Menge, wie dies für die Mehrzahl der photochemischen Reaktionen zutrifft, dem absorbierten Licht proportional, so wäre danach zu erwarten, dass die $c-t$-Kurve mindestens bis zu 50 % Umsatz geradlinig verlaufen würde. Da sie dies nicht tut, vielmehr die R. G. sofort weit stärker abnimmt, so muss auf einen verzögernden Einfluss des Reaktionsproduktes, nämlich des Uranosalzes, geschlossen werden. Dieser Einfluss wird zum Teil in einer Schirmwirkung, hervorgebracht durch die Uranosalzabsorption, bestehen; er ist aber viel grösser, als dass er dadurch allein erklärt werden könnte.

Um dies zu untersuchen, tragen wir auf der Ordinate eines Achsenkreuzes die R. G. bei bestimmten Konzentrationen auf und auf der Abszisse die zugehörigen Konzentrationen. Um diese $v-c$-Kurven, wie ich sie nennen will (v = Geschwindigkeit, c = Konzentration), zu konstruieren, entnehme ich hier, wie auch stets im folgenden, aus der $c-t$-Kurve bei den folgenden Titern, bzw. Umsätzen die Momentangeschwindigkeiten:

bei	1	ccm	$^1/_{100}$-norm.	Lösung	entsprechend	1·58	%	des	Gesamtumsatzes
"	2·5	"	"	"	"	3·96	"	"	"
"	5	"	"	"	"	7·92	"	"	"
"	10	"	"	"	"	15·8	"	"	"
"	15	"	"	"	"	23·7	"	"	"
"	20	"	"	"	"	31·6	"	"	"
"	25	"	"	"	"	39·6	"	"	"
"	30	"	"	"	"	47·5	"	"	"
"	35	"	"	"	"	55·4	"	"	"
"	40	"	"	"	"	63·3	"	"	"
"	45	"	"	"	"	71·2	"	"	"
"	50	"	"	"	"	79·2	"	"	"
"	55	"	"	"	"	87·0	"	"	"
"	60	"	"	"	"	95·0	"	"	"

Es wird z. B. für die R. G. bei 10 ccm Umsatz aus der Kurve ($c-t$-Kurve) die Zeit abgelesen, die zwischen 5 und 15 ccm Umsatz verstrichen ist, und die mittlere Geschwindigkeit in diesem Abschnitt als momentane R. G. bei 10 ccm Umsatz angenommen. Fig. 3 gibt diese $v-c$-Kurven der beiden obigen Versuche an, die Kurve 1 bezieht sich auf Versuch 1 und die Kurve 2 auf Versuch 2.

Aus diesen Kurven können wir ersehen, dass die R. G. nicht proportional der Konzentration des Uranylsulfates ist, sonst müssten wir

eine gerade, auf Konzentration 63·16 bzw. 31·6 zustrebende Linie haben. Wir bemerken, dass die R. G. hauptsächlich zu Beginn des Versuches sehr stark fällt. Würde nun diese Erscheinung nur auf die Absorption des Lichtes durch das gebildete Uranosalz beruhen, so müsste die R. G. bei 5 ccm Umsatz fünfmal kleiner sein als bei 1 ccm Umsatz, weil die Konzentration des Uranosalzes in diesem Zeitabschnitt sich verfünffacht hat. Wir bemerken aber nur eine Abnahme der R. G. von 2·1 ccm/Stunde auf 1·14 ccm/Stunde beim ersten Versuch, bzw. von

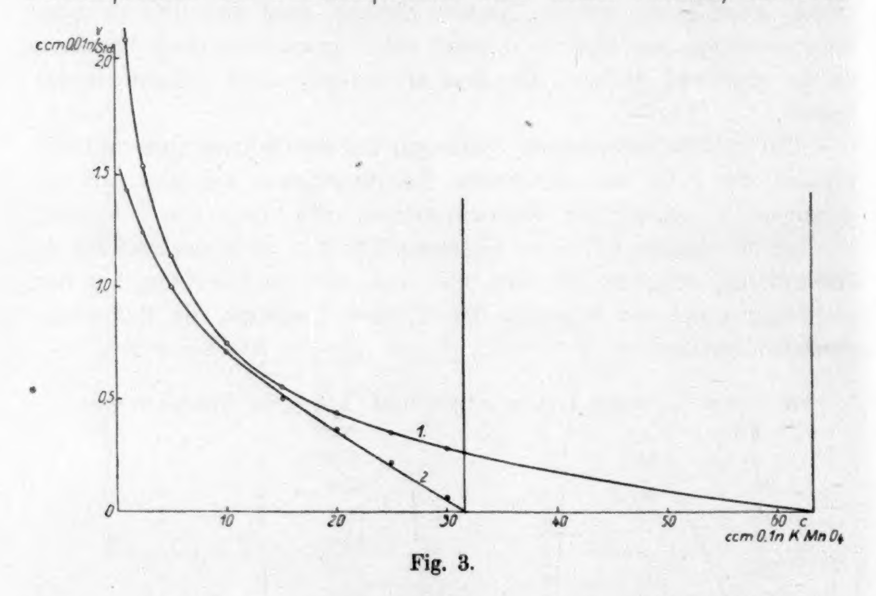


Fig. 3.

1·43 ccm/Stunde auf 1·00 ccm/Stunde beim zweiten Versuch, also Abnahmen der R. G. um 46 %, bzw. 30 %. Dieses Ergebnis zwingt dazu, die Abnahme der R. G. zum grössten Teil auf eine chemisch verlangsamende Wirkung des Uranosalzes zurückzuführen. Dabei zeigt sich noch weiter, dass die ersten auftretenden Mengen von U^{IV} verhältnismässig stärker wirken als die späteren.

3. Versuche über den Einfluss der Lichtstärke.

Demnächst war es von Interesse, den Einfluss der Lichtstärke auf die R. G. zu verfolgen. Zunächst wurden Versuche mit der *Hg*-Lampe gemacht. Als Lösung nahm ich die gleiche wie bei Versuch 1: 5 ccm UO_2SO_4 + 5 ccm *HCOOH*. Die Ergebnisse dieser Versuche werden in den folgenden Tabellen 5—11 wiedergegeben, nach Beleuchtungsstärken geordnet.

Tabelle 5.

Versuch 3.

Hg-Lampe Nr. 1 bei 76 Volt und 2·9 Amp. = 500 H. K.
Abstand 300 cm. *E* = 55 Lux.

1	12	0·65	1·0
2	24	1·1	1·6
3	36	1·7	2·7
4	45	2·4	3·8
5	60	2·6	4·1
6	72	3·4	5·4
7	84	4·1	6·5
8	100	4·5	7·1
9	120	5·5	8·7
10	160	7·1	11·2
11	181	7·7	12·2
12	190	8·0	12·6
13	200	8·2	13·0

Tabelle 6.

Versuch 4.

Hg-Lampe Nr. 1 bei 76 Volt und 2·9 Amp. = 500 H. K.
Abstand 170 cm. *E* = 173 Lux.

1	6	1·0	1·6
2	12	2·0	3·2
3	25	4·0	6·3
4	31	5·1	8·1
5	60	8·5	13·4
6	84	10·4	16·4
7	100	11·8	18·6
8	120	13·7	21·7
9	140	15·0	23·7
10	160	16·7	26·8

Tabelle 7.

Versuch 5.

Hg-Lampe Nr. 1 bei 76 Volt und 2·9 Amp. = 500 H. K.
Abstand 100 cm. *E* = 500 Lux.

1	2	1·1	1·7
2	4	2·0	3·2
3	6	3·0	4·7
4	12	5·0	7·9
5	24	8·7	13·8
6	31	11·0	17·4
7	36	12·4	19·6
8	40	13·9	21·9
9	45	15·2	24·0

Tabelle 7 (Fortsetzung).

10	50	16·6	26·3
11	60	18·4	29·0
12	110	27·0	42·7
13	120	28·0	44·2
14	140	30·7	48·5
15	150	32·0	50·6
16	160	33·3	52·7

Tabelle 8.

Versuch 6.

Hg-Lampe Nr. 1 bei 76 Volt und 2·9 Amp. = 500 H. K.
Abstand 50 cm. *E* = 2000 Lux.

1	1	1·5	2·4
2	2	3·0	4·7
3	5	6·7	10·6
4	10	11·7	18·5
5	15	16·0	25·3
6	21	19·6	31·0
7	30	23·4	37·0
8	45	28·7	45·4
9	60	33·0	52·2
10	87	40·0	63·2
11	103	44·0	69·5
12	120	47·0	74·2
13	140	51·4	81·3

Tabelle 9.

Versuch 7.

Hg-Lampe Nr. 1 bei 56 Volt und 2·9 Amp. }
Hg-Lampe Nr. 2 bei 56 Volt und 3·1 Amp. } = 450 H. K.
Abstand 30 cm. *E* = 4750 Lux.

1	0·5	2·4	3·8
2	2	7·7	12·2
3	66	16·1	25·4
4	12	25·3	40·0
5	18	34·8	55·0
6	25·2	42·6	67·3
7	36	50·5	79·8

Tabelle 10.

Versuch 8.

Hg-Lampe Nr. 1 bei 83 Volt und 2·9 Amp. }
Hg-Lampe Nr. 2 bei 83 Volt und 3·1 Amp. } = 1409 H. K.
Abstand 40 cm. *E* = 8300 Lux.

1	0·5	4·3	6·8
2	1	7·8	12·3

Tabelle 10 (Fortsetzung).

3	2	11·4	18·0
4	4	21·8	34·5
5	6·5	29·1	46·0
6	10	35·9	56·8
7	12·5	39·8	62·9
8	15	46·5	73·5

Tabelle 11.

Versuch 9.

Hg-Lampe Nr. 1 bei 82 Volt und 3·0 Amp. } = 1440 H. K.
Hg-Lampe Nr. 2 bei 82 Volt und 3·1 Amp. }
Abstand 30 cm. E = 15200 Lux.

1	0·5	4·9	7·7
2	1	9·0	14·2
3	3	22·8	36·0
4	5	31·3	49·5
5	12	44·9	71·0
6	18	54·5	86·3
7	25	59·5	94·0
8	30	61·2	96·8
9	36	62·2	98·4

Die zu den Versuchen 3—6 bzw. 7—9 zugehörigen $c-t$-Kurven sind in Fig. 4 bzw. 5, und die $v-c$-Kurven in Fig. 6 bzw. 7 wieder-

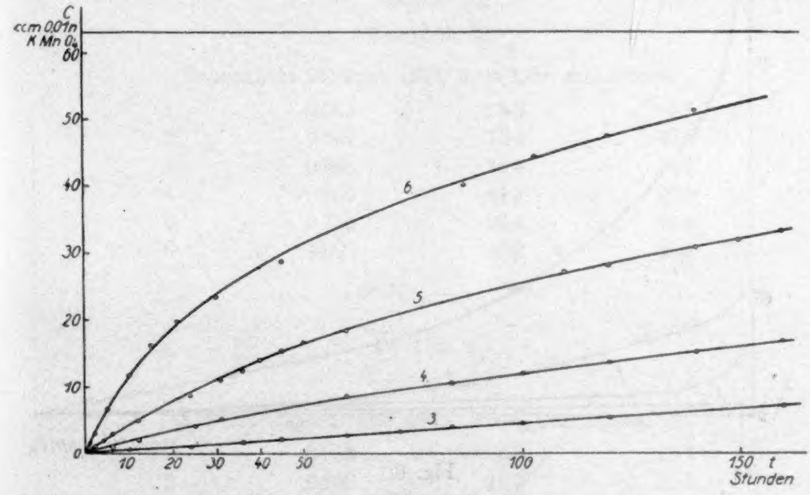


Fig. 4.

gegeben, in welchen die Kurven der einzelnen Versuche mit den entsprechenden Versuchsnummern bezeichnet sind, was ebenfalls für die

folgenden Versuche gilt. Diese Kurven zeigen im allgemeinen den gleichen Verlauf wie die Kurven der Versuche 1 und 2. Wir bemerken nur, dass die R. G. zu Beginn der Versuche nicht so schnell abnimmt

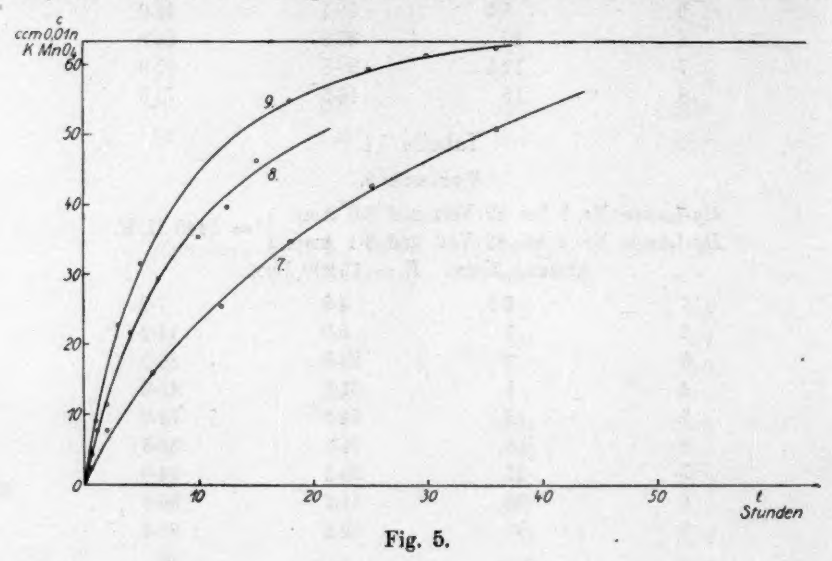


Fig. 5.

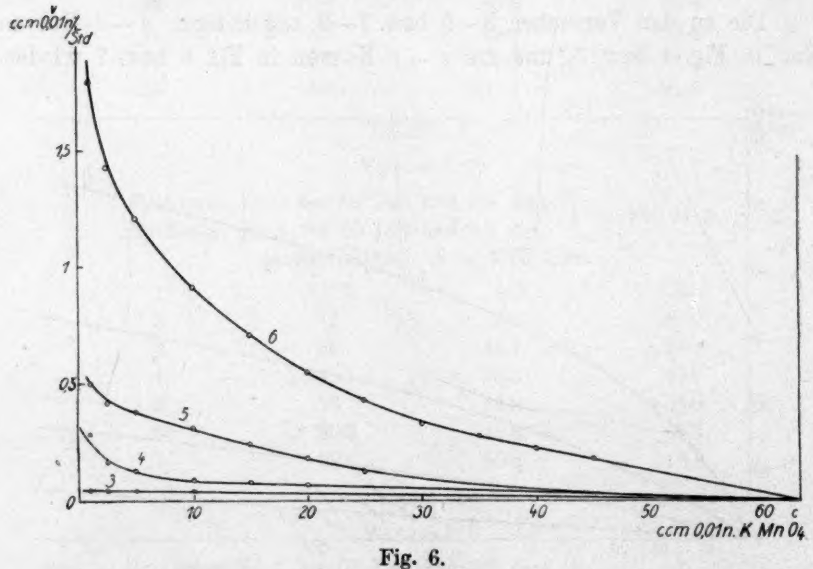


Fig. 6.

wie bei den Versuchen mit der Glühlampe, was darauf zurückzuführen ist, dass das Uranosalz weniger wirksames Licht der *Hg*-Lampe wie der Glühlampe absorbiert.

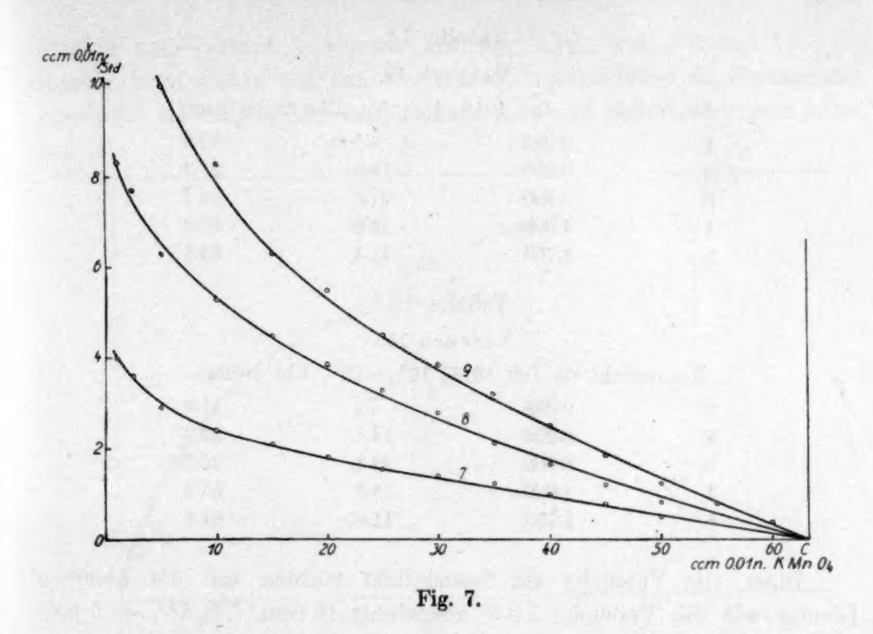


Fig. 7.

Weitere Versuche wurden im Sonnenlicht ausgeführt mit folgenden Ergebnissen:

Tabelle 12.

Versuch 10.

Sonnenlicht 23. Juni 1916, 3—4 Uhr nachmittags.

1	0·083	5·9	9·3
2	0·167	10·9	17·2
3	0·333	16·6	26·2
4	0·500	21·2	33·5
5	0·750	26·4	41·6
6	1·000	29·2	46·2

Tabelle 13.

Versuch 11.

Sonnenlicht 1. Juli 1916, 10—1 Uhr mittags.

1	0·083	6·8	10·7
2	0·250	13·7	21·6
3	0·500	21·2	33·5
4	1·000	31·0	49·0
5	2·000	45·1	71·3
6	3·000	53·7	84·7

Tabelle 14.

Versuch 12.

Sonnenlicht 21. Juli 1916, $1^1/_2$—$3^1/_4$ Uhr nachmittags.

1	0·083	6·5	10·3
2	0·250	13·5	21·3
3	0·500	21·6	34·2
4	1·000	33·0	52·2
5	1·750	41·4	65·3

Tabelle 15.

Versuch 13.

Sonnenlicht 22. Juli 1916, $10^3/_4$—$12^1/_2$ Uhr mittags.

1	0·083	7·2	11·4
2	0·250	14·5	22·9
3	0·500	23·1	36·5
4	1·000	33·6	53·2
5	1·750	41·0	64·8

Diese vier Versuche am Sonnenlicht wurden mit der gleichen Lösung wie die Versuche 3—9 ausgeführt (5 ccm UO_2SO_4 + 5 ccm $HCOOH$).

Stellen wir die für gleiche Zeiten in diesen vier Versuchen erhaltenen Umsätze zusammen, so erhalten wir folgende Schwankungen:

Tabelle 16.

Bei 0·083 Std.	5·9— 7·2 ccm	=	9·3—11·4 %
„ 0·250 „	13·5—14·5 „	=	21·3—22·9 „
„ 0·500 „	21·2—23·1 „	=	33·5—36·5 „
„ 1·000 „	29·2—33·6 „	=	46·2—53·2 „
„ 1·750 „	41·0—41·4 „	=	64·8—65·3 „
„ 2·000 „	45·1 ccm	=	71·3 %
„ 3·000 „	53·7 „	=	84·7 „

Wir sehen daraus, dass die Sonnenhelligkeit an verschiedenen klaren Tagen in der Zeit von 10 Uhr morgens bis 4 Uhr nachmittags nur geringen Intensitätsschwankungen unterliegt. Die $c - t$-Kurven der Versuche 10—13 sind in Fig. 8, die $v - c$-Kurven in Fig. 9 wiedergegeben.

Um den Einfluss der Beleuchtungsstärke auf die R. G. zu untersuchen, wurden auf einem Achsenkreuz auf der Ordinate die R. G. bei verschiedenen Konzentrationen und auf der Abszisse die Beleuchtungsstärken aufgetragen, indem die Punkte mit gleicher Konzentration miteinander verbunden wurden, wie Fig. 10 und 11 dies zeigen. Die

Punkte von Versuch 1 wurden mit denjenigen von Versuch 11 verbunden, weil dieser von den vier Belichtungsversuchen am Sonnenlicht einerseits die längste Belichtungsdauer aufweist, und andererseits seine

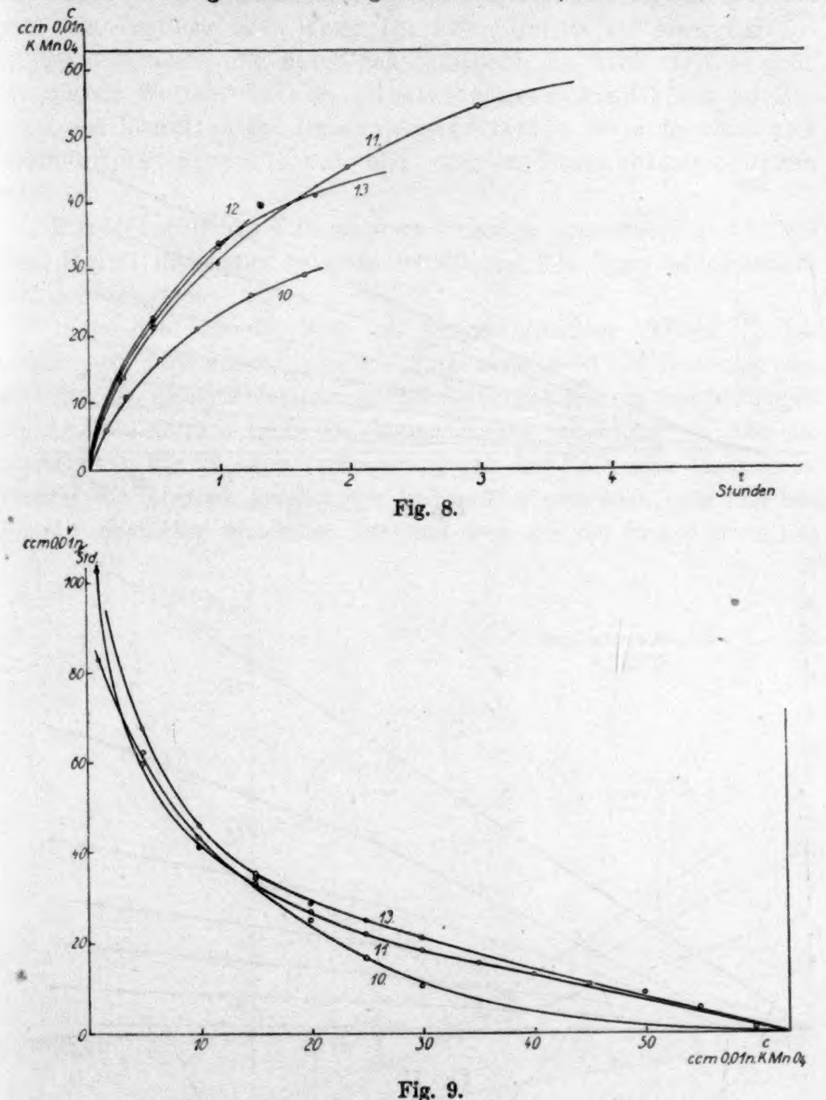


Fig. 8.

Fig. 9.

Umsatzwerte ziemlich in der Mitte der in Tabelle 16 enthaltenen äusseren Grenzen liegen. Wir sehen, dass die R. G. zu Beginn der Reaktion (bei der Konzentration 1 ccm $^1/_{100}$-norm. an U^{IV}) proportional den mit Chlorsilberpapier photometrierten Lichtstärken ist.

Tragen wir andererseits auf dem Achsenkreuz die R. G. der Versuche 3—9 mit der *Hg*-Lampe bei ihren mit dem Lummer-Brod-

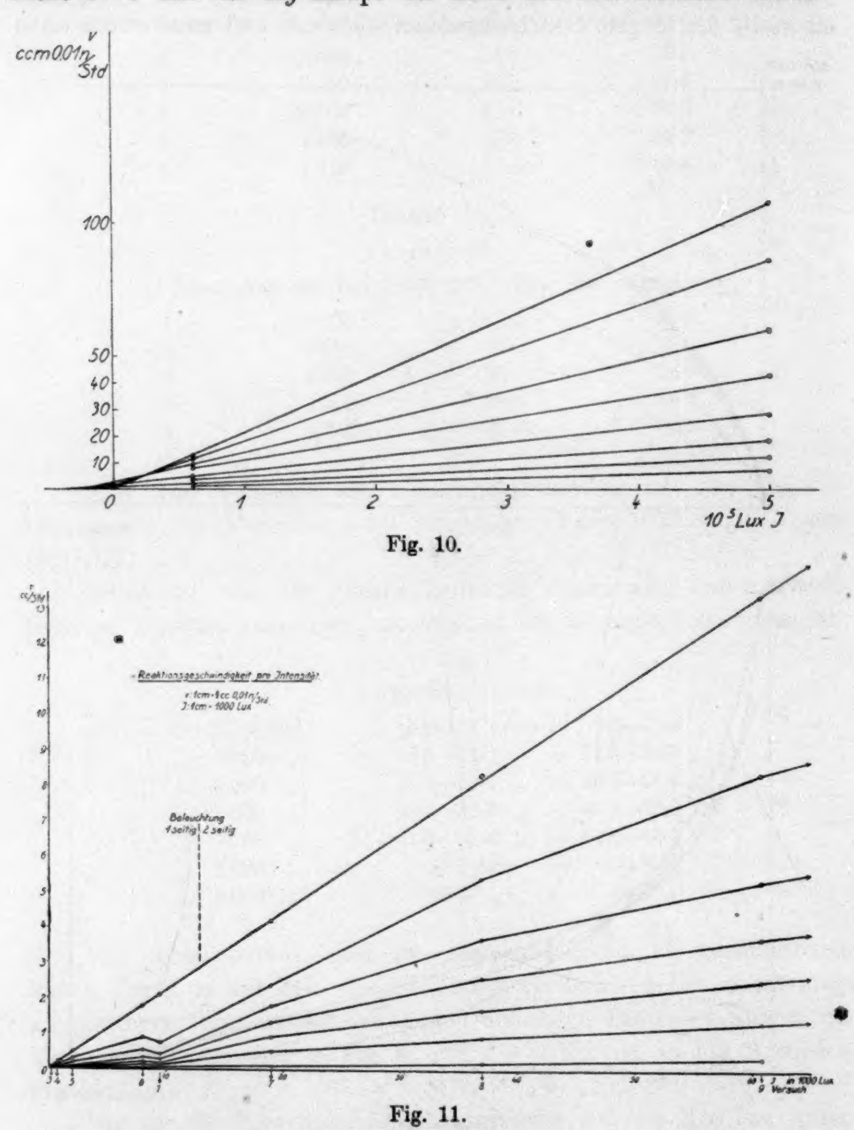


Fig. 10.

Fig. 11.

hunschen Photometer bestimmten Helligkeiten ein, so bemerken wir ebenfalls, dass die R. G. bei 1 ccm Umsatz den Intensitäten proportional ist, dass aber diese Proportion nicht die gleiche ist, wie die bei den Glühlampen- und Sonnenlichtversuchen erhaltene. Multiplizieren wir

aber die *Hg*-Lampenintensitäten mit vier, was das gleiche bedeutet, dass wir annehmen, dass die *Hg*-Lampe viermal soviel wirksames Licht aussendet wie die Glühlampe bei gleicher optischer Helligkeit, so sehen wir, dass sämtliche R. G.-Werte bei 1 ccm Umsatz auf einer Geraden zu liegen kommen, die durch den Nullpunkt des Achsenkreuzes geht, in anderen Worten, dass die Reaktionsgeschwindigkeit zu Beginn der Reaktion bei Beleuchtungsstärken zwischen 220 und 500000 Lux proportional mit diesen Beleuchtungsstärken wächst.

Fig. 10 enthält die Kurvenstücke zwischen Sonnenlicht und 60200 Lux, Fig. 11 diejenigen zwischen 60200 und 220 Lux, beides aktinometrisch gemessen.

Betrachten wir die R. G. bei fortgeschrittenem Umsatz, so bemerken wir durchgehend, dass die R. G. nicht mehr der Intensität proportional ist, sondern dahinter zurückbleibt. Die Kurven werden gegen die Abszisse konkav, was am besten daraus ersichtlich ist, dass die Kurven von Fig. 10 beim Verlängern gegen den Nullpunkt des Achsenkreuzes die Abszisse jenseits des Nullpunktes schneiden, wie dies aus Fig. 12 deutlicher ersichtlich ist, und zwar bei der hierzu gewählten

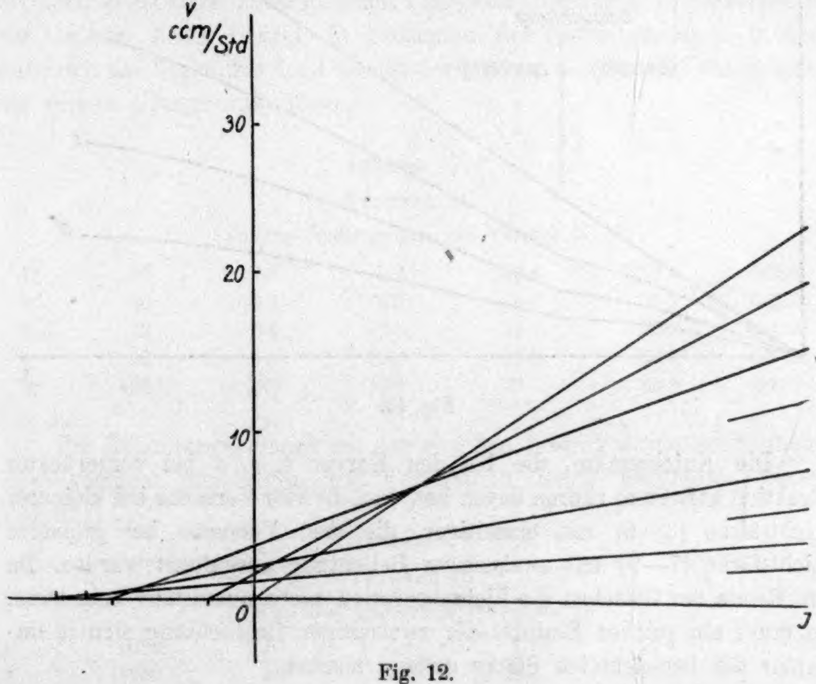


Fig. 12.

Masseinheit von 1 cm = 1000 Lux schneidet die Verlängerung der Kurve von

2·5	ccm	Umsatz	die	Abszisse	8	cm
5	„	„	„	„	25	„
20	„	„	„	„	30	„
40	„	„	„	„	35	„

jenseits des Nullpunktes. Diese Abweichung von der Proportionalität steht unzweifelhaft ausserhalb der Versuchsfehler.

Die schnellere Abnahme der R. G. bei Belichtung mit Glühlampenlicht, auf die schon oben hingewiesen wurde (vgl. S. 530), äussert sich in Fig. 11 ganz deutlich durch einen scharfen Knick in allen Kurven bei vorgeschrittenerem Umsatz (> 1 ccm). Übertreiben wir die Krümmung der Kurven von Fig. 11, so erhalten wir, wenn wir vom Versuch mit Glühlampenlicht absehen, ungefähr folgendes Bild (Fig. 13).

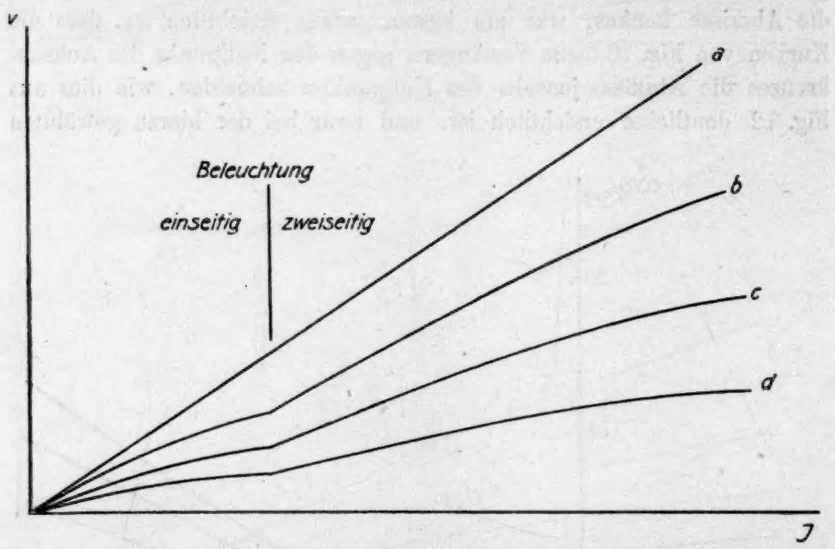


Fig. 13.

Die Knickpunkte, die bei den Kurven *b*, *c*, *d* bei vorgerückter Reaktion auftreten, rühren davon her, dass die vier Versuche bei kleinerer Lichtstärke (3—6) mit einseitiger, die drei Versuche bei grösserer Lichtstärke (7—9) mit zweiseitiger Belichtung ausgeführt wurden. Da am Rande der Gläschen die Lichtabsorption nicht quantitativ sein kann, so muss ein solcher Einfluss der zweiseitigen Beleuchtung sich in ungefähr der beobachteten Stärke geltend machen.

c) Versuche mit Uranylsulfat + Ameisensäure + verschiedene Zusätze.

Die Hauptaufgabe bestand nun darin, den Einfluss verschiedener zugesetzten Substanzen auf die Zersetzung von Uranylformiat zu untersuchen, namentlich derjenigen, die den Becquerel-Effekt und die Fluoreszenz beeinflussen. Als Zusätze wurden gewählt: Kaliumchlorid, Kaliumjodid, Kaliumsulfit, Ferrichlorid, Vanadinsäure und Vanadylsulfat.

1. Zusatz von Chlorion.

Belichtet wurden Lösungen, die die bisher verwendete Uranylsulfat-, Schwefelsäure- und Ameisensäurekonzentration aufwiesen, und ausserdem $^1/_{100}$-norm. an Chlorkalium waren (5 ccm UO_2SO_4 + 5 ccm $HCOOH$, $^1/_{100}$-norm. an KCl).

Ein Belichtungsversuch mit der Hg-Lampe hatte folgendes Ergebnis, vgl. Tabelle 17. In der ersten Kolonne steht hier und in den folgenden Tabellen die Ordnungsnummer der Versuchsröhrchen, in der zweiten die Belichtungszeit in Stunden, in der dritten der Umsatz in ccm verbrauchten $^1/_{100}$-norm. $KMnO_4$, in der vierten der Umsatz in Prozenten des Gesamtumsatzes, in der fünften der Umsatz von reiner $UO_2SO_4 + HCOOH$ unter gleichen Versuchsbedingungen, in der sechsten der Umsatz dieser Lösung in Prozenten des Gesamtumsatzes, in der siebenten das Verhältnis der Umsätze der Lösung + Zusatz zu denjenigen der reinen Uranylformiatlösung.

Tabelle 17.

Versuch 14.

Gleiche Bedingungen wie Versuch 5.

1	36	3·3	5·2	12·4	19·6	0·265
2	50	4·3	6·8	16·6	26·3	0·259
3	73	5·4	8·5	21·0	33·2	0·256
4	86	6·3	10·0	23·0	36·3	0·275
5	102	7·8	12·3	27·7	43·8	0·280

Ein Belichtungsversuch mit der gleichen Lösung wurde am Sonnenlicht gemacht gleichzeitig wie Versuch 13. Seine Ergebnisse waren folgende:

Tabelle 18.

Versuch 15.

Gleiche Bedingungen wie Versuch 13.

1	0·083	2·1	3·3	7·2	11·4	0·288
2	0·250	5·0	7·9	14·5	22·9	0·345

Tabelle 18 (Fortsetzung).

3	0·500	9·5	15·0	23·1	36·5	0·412
4	1·000	16·2	25·6	33·6	53·2	0·481
5	1·750	25·9	41·0	41·0	64·8	0·632
6	3·000	34·7	54·8	—	—	—
7	4·000	39·9	63·0	—	—	—
8	5·000	43·4	68·6	—	—	—

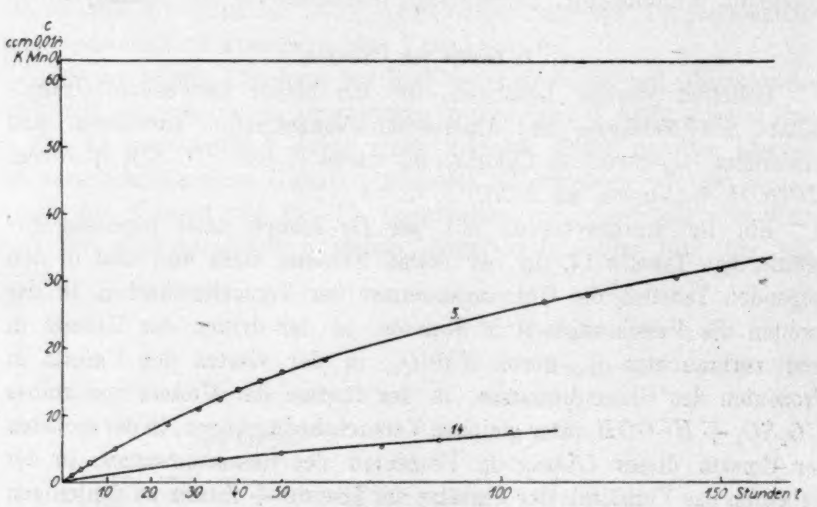


Fig. 14.

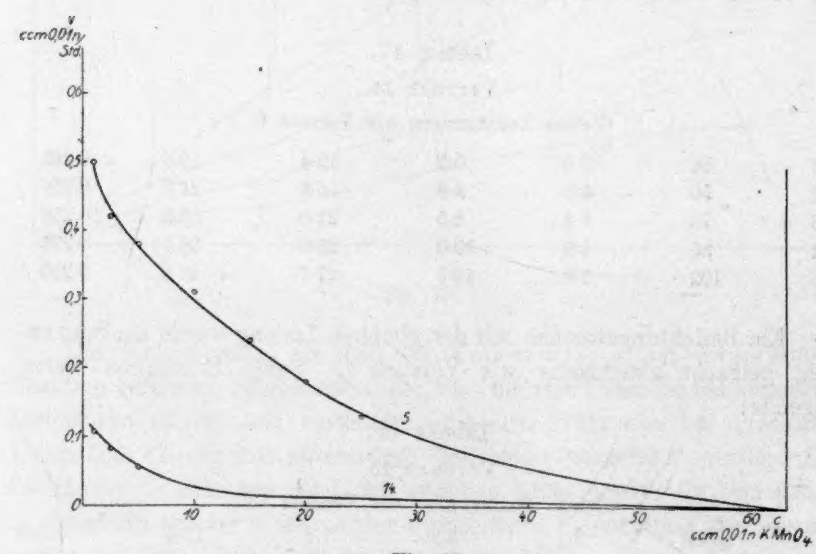


Fig. 15.

Die $c-t$-Kurven für die Versuche 14 und 15 mit den Vergleichsversuchen 5 und 13 sind in Fig. 14 und 16, die $v-c$-Kurven in Fig. 15 und 17 wiedergegeben.

Aus den annähernd gleichen Verhältniswerten zu Beginn der Reaktion, 0·265 und 0·288 können wir auf die Proportionalität der Anfangsgeschwindigkeiten mit der Beleuchtungsstärke schliessen.

Nimmt man Uranylchlorid in verdünnter Salzsäure und setzt viel Ameisensäure zu, so wird die Geschwindigkeit so stark herabgesetzt, dass am Tages-, bzw. Sonnenlicht erst nach etwa zwei Wochen die Zersetzung merklich zu werden beginnt. Setzt man etwas Schwefelsäure zu, so erhöht sich das Tempo. Bei viel Chlorid und wenig Ameisensäure ist sogar nach 10wöchiger Exposition noch keine Veränderung zu bemerken, auch nicht wenn etwas Schwefelsäure zugegen ist.

2. Zusatz von Jodion.

Wegen der stark verzögernden Wirkung von Chlorion war es auch von Interesse, die Wirkung des Jodions zu untersuchen. Belichtet wurde, parallel mit Versuch 13 und 15, eine Lösung von 5 ccm UO_2SO_4 + 5 ccm $HCOOH$, die $^1/_{100}$-norm. an Jodkalium war. Die Ergebnisse des Versuches sind folgende:

Tabelle 19.

Versuch 16.

Gleiche Bedingungen wie Versuch 13.

1	0·083	0·6	0·95	7·2	11·4	0·095
2	0·250	1·0	1·6	14·5	22·9	0·070
3	0·500	1·4	2·2	23·1	36·5	0·062
4	1·000	1·9	3·0	33·6	53·2	0·056
5	1·750	2·2	3·5	41·0	64·8	0·054
6	3·000	2·8	4·4	—	—	—
7	4·000	3·1	4·9	—	—	—
8	5·000	3·25	5·2	—	—	—

Die $c-t$- und $v-c$-Kurven für Versuch 16 und Vergleichsversuch 13 sind in Fig. 16 und 17 wiedergegeben. Aus diesem Versuche ersehen wir, dass Jodion noch einen weit stärker vermindernden Einfluss ausübt wie Chlorion. Die Tatsache, dass die $c-t$-Kurve schon bei einem sehr kleinen Umsatz (5 % des Gesamtumsatzes) die ausgesprochene Tendenz zeigt, einen der Abszisse parallelen Verlauf anzunehmen, und die Bemerkung, dass sich die hellgelbgrüne Lösung nach sehr kurzer Belichtung (eine Minute) durch Jodausscheidung dunkelgelb färbt, und diese gleiche Färbung bei weiterer Belichtung beibehält, bewogen mich, die Einwirkung von Kaliumjodid auf Uranylsulfat im

Sonnenlicht auch bei Abwesenheit von Ameisensäure zu untersuchen, wovon weiter unten des näheren berichtet wird.

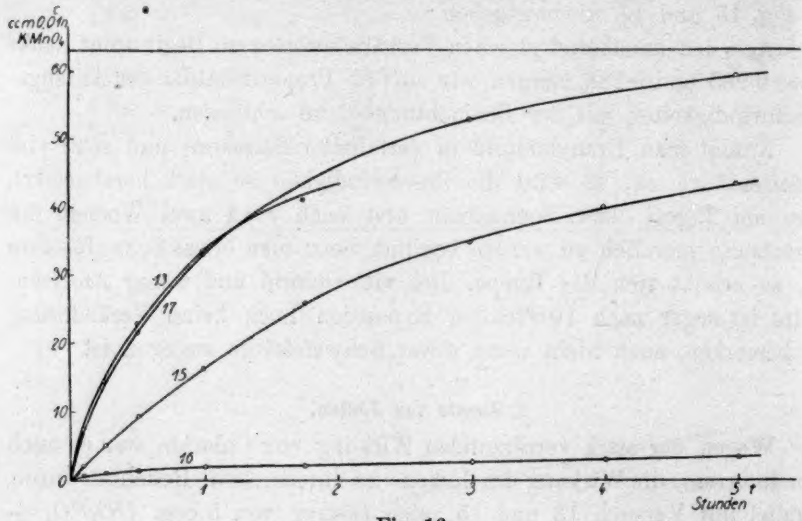


Fig. 16.

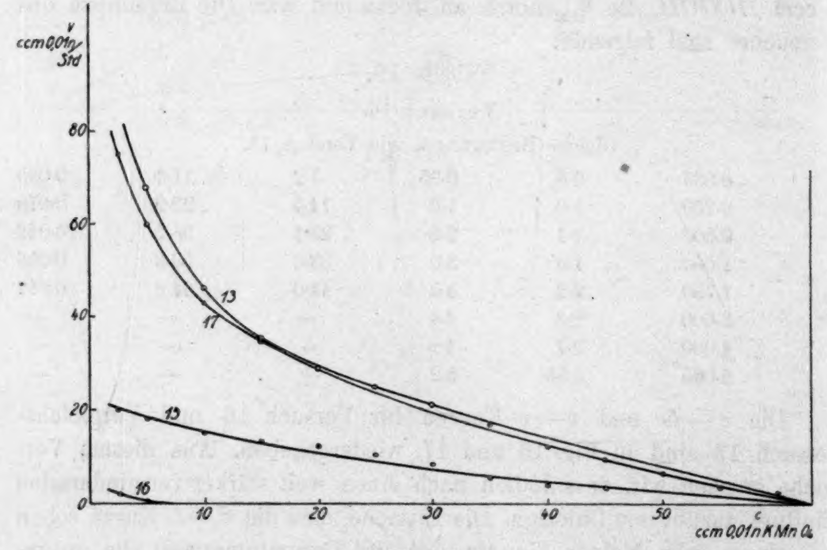


Fig. 17.

3. Zusatz von Sulfition.

Auf den besonderen Einfluss des Sulfitions auf den Becquerel-Effekt hat G. Trümpler[1]) hingewiesen. Es war deshalb interessant,

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **90**, 440 (1912).

den Einfluss dieses Ions auf die photochemische Zersetzung des Uranylformiates kennen zu lernen. Zu diesem Zwecke wurden Röhrchen mit folgender Lösung gefüllt: 5 ccm UO_2SO_4 + 5 ccm $HCOOH$, 0·006-norm. an K_2SO_3, und gleichzeitig mit Versuchen 13, 15 und 16 dem Sonnenlichte ausgesetzt (vgl. Fig. 16 und 17). Die Ergebnisse waren folgende:

Tabelle 20.

Versuch 17.

Gleiche Bedingungen wie Versuch 13.

1	0·500	21·7	34·3	23·1	36·5	0·940
2	1·000	33·4	52·7	33·6	53·2	0·990
3	3·000	52·6	83·0	—	—	—
4	3·000	59·6	93·6	—	—	—

Ein zweiter Versuch, der gleichzeitig mit Versuch 12 ausgeführt wurde, und der einen ganz ähnlichen Verlauf zeigt, ist in Tabelle 21 wiedergegeben.

Tabelle 21.

Versuch 18.

Gleiche Bedingungen wie Versuch 12.

1	0·083	5·7	9·0	6·5	10·3	0·927
2	0·250	13·5	21·3	13·5	21·3	1·000
3	0·500	21·4	33·8	21·6	34·2	0·990
4	1·000	33·4	52·7	33·0	52·2	1·012
5	2·000	46·5	73·5	—	—	—

Man sieht, dass Sulfit, auch in Mengen von 10 % des Uranylsulfates, keinen Einfluss auf die Oxydation der Ameisensäure ausübt. Dies steht damit in Übereinstimmung, dass der Becquerel-Effekt nicht herabgesetzt wird.

4. Zusatz von Ferriion neben Chlorion.

Röhrchen, die mit folgender Lösung gefüllt waren: 5 ccm UO_2SO_4 + 5 ccm $HCOOH$, 0·004-norm. an $FeCl_3$, wurden unter gleichen Bedingungen wie Versuch 1 an der Glühlampe belichtet. Die Ergebnisse des Versuches sind folgende:

Tabelle 22.

Versuch 19.

Gleiche Bedingungen wie Versuch 1.

1	48	1·4	2·2	29·9	47·5	0·046
2	72	2·3	3·6	37·3	59·0	0·061
3	96	3·0	4·7	41·2	65·1	0·046

Dieser Versuch, dessen $c-t$-Kurve auf Fig. 2 (vgl. S. 524) mit dargestellt ist, zeigt, dass ein sehr geringer Zusatz von $FeCl_3$ (6·7 % der Konzentration des Uranylsulfates) die Reaktionsgeschwindigkeit auf ca. $^1/_{20}$ ihres Wertes heruntersetzt, während, wie der Vergleich mit den Versuchen 14 und 15 zeigt, Chlorion für sich höchstens auf $^1/_4$ herabsetzen würde.

5. Zusatz von Vanadinsalz.

Um die Wirkung von Vanadinionen auf die Zersetzungsgeschwindigkeit von Uranylformiat zu untersuchen, wurden zwei Reihen von Versuchen ausgeführt, wobei ich einerseits V^V, andererseits V^{IV} der Uranylformiatlösung zusetzte.

Belichtet wurden vor der Glühlampe neun Röhrchen mit folgender Lösung: 5 ccm UO_2SO_4 + 5 ccm $HCOOH$ + 0·2 ccm einer 0·5-mol. Lösung von Vanadinpentoxyd in konzentrierter Schwefelsäure, so dass die Lösung 0·1-mol. an V^V war.

Tabelle 23.

Versuch 20.

Gleiche Bedingungen wie Versuch 1.

1	2	2·8	
2	4	4·0	
3	10	6·5	
4	15	7·4	
5	24	8·0	
6	48	9·0	
7	67	14·5	(8·2)
8	72	16·0	(10·0)
9	87	19·2	(13·5)

Bei der Titration der Röhrchen wurde eine eigentümliche Bemerkung gemacht. Im Gegensatz zu allen vorhergehenden Versuchen verlief die Oxydation der belichteten Lösung durch die $^1/_{100}$-norm. $KMnO_4$-Lösung sehr langsam bei den ersten sechs Röhrchen. Bei den drei letzten Röhrchen wurde die in Tabelle 23 in Klammern angegebene Anzahl ccm Permanganat schnell aufgenommen, und die Lösung von diesem Punkte an nur langsam weiter oxydiert, wie bei den ersten sechs Röhrchen. Diese Erscheinung muss man wohl folgendermassen erklären:

Bei Belichtung der V^V-haltigen Lösung wird zunächst V^V zu V^{IV} reduziert, während das Uranylsalz vorläufig nicht angegriffen wird. V^{IV} wird bekanntlich in der Kälte in saurer Lösung von Permanganat nur

langsam oxydiert, daher die langsame Aufnahme von $KMnO_4$ bei den ersten sechs Röhrchen. Bei den Röhrchen 7—9 befindet sich sowohl V^{IV} wie U^{IV} in der Lösung, und ersteres nimmt zuerst schnell die zu seiner Oxydation zu U^{VI} nötige Menge Permanganat auf, und erst nachher wird V^{IV} langsam oxydiert. Diese beiden Vorgänge laufen natürlich streng genommen nicht nacheinander, sondern wahrscheinlich wird schon etwas V^{IV} von Anfang an oxydiert, was aber bei dem sehr grossen Unterschied der Oxydationsgeschwindigkeiten wohl zu vernachlässigen ist.

Sehr deutlich erkennt man auf der $c-t$-Kurve des Versuches 20 (vgl. Fig. 18), dass auch die Reduktion von V^{V} und U^{VI} im Licht zeitlich getrennt verlaufen.

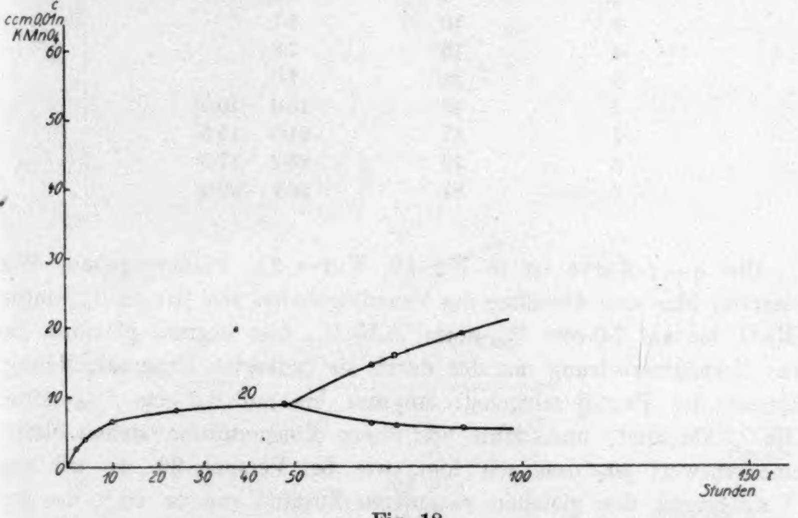


Fig. 18.

Die Kurve, die die Gesamtmenge der verbrauchten $^1/_{100}$-norm. $KMnO_4$-Lösung wiedergibt, verläuft zu Beginn steil, nach einigen Stunden stark abflachend bis zum Punkt von 48 Stunden. Von da an steigt sie wieder, und zeigt eine leichte Konkavität gegen die Abszisse. Tragen wir nun von den Punkten bei 67, 72 und 87 Stunden die schnell aufgenommenen Mengen $^1/_{100}$-norm. $KMnO_4$-Lösung nach unten ab, und verbinden wir die so erhaltenen drei Punkte mit dem Punkt von 48 Stunden, so erhalten wir das in Fig. 18 wiedergegebene Bild. Aus diesem ersieht man, dass der V^{IV}-Gehalt der Lösung zuerst schnell, dann langsamer zunimmt, und endlich nahezu konstant wird. Plötzlich setzt da die Reduktion des Uranylsulfates ein, gleichzeitig eine Ver-

minderung des V^{IV}-Gehaltes auf ca. 60 % des totalen Gehaltes an Vanadin. Die nun auftretende Geschwindigkeit beträgt rund $^1/_6$, verglichen mit derjenigen des Vergleichsversuches 1.

Wurde nun aber von Anfang an V^{IV} zugesetzt und belichtet, so nahm der Versuch (Röhrchen mit 5 ccm UO_2SO_4 + 5 ccm $HCOOH$, 0·01-norm. an $VOSO_4$) folgenden Verlauf:

Tabelle 24.

Versuch 21.

Gleiche Bedingungen wie Versuch 1.

1	2	9·9	
2	4	9·5	
3	10	8·7	
4	15	7·8	
5	24	7·0	
6	48	16·0	(10·0)
7	67	21·5	(15·5)
8	72	23·2	(17·0)
9	87	26·2	(20·0)

Die $c-t$-Kurve ist in Fig. 19, Kurve 21, wiedergegeben. Wir bemerken hier eine Abnahme des Vanadylgehaltes von 10 ccm $^1/_{100}$-norm. $KMnO_4$ bis auf 7·0 ccm $^1/_{100}$-norm. $KMnO_4$, hier beginnt plötzlich die Uranylformiatzersetzung mit der durch sie bedingten Uranosalzbildung, während der Vanadylsalzgehalt langsam bis auf 6·2 ccm $^1/_{100}$-norm. $KMnO_4$ abnimmt, und dann bei dieser Konzentration stehen bleibt. Bemerkenswert ist, dass wir hier, wie bei Versuch 20, wo wir von V^V ausgingen, den gleichen stationären Zustand von ca. 60 % des gesamten Vanadingehaltes als V^{IV} erreichen. Hingegen war die Oxydation des V^{IV} zu Beginn des Versuches rätselhaft, da die Röhrchen unter CO_2 gefüllt worden waren. Die einzige Möglichkeit war, dass in der Lösung gelöster Luftsauerstoff die Oxydation des V^{IV} hervorrief. Um über diesen Punkt Klarheit zu bekommen, wurde der Versuch wiederholt, jedoch die V^{IV}-haltige Uranylformiatlösung vor dem Einfüllen in die Röhrchen unter Durchleiten von CO_2 ausgekocht, um die gelöste Luft zu vertreiben, und sorgfältig unter CO_2 in die Röhrchen eingefüllt, und diese zugeschmolzen. Das Ergebnis dieses Versuches bestätigte auch obige Vermutung, wie die Tabelle 25 zeigt.

Die $c-t$-Kurve dieses Veruches ist in Fig. 19, Kurve 22, wiedergegeben.

Tabelle 25.

Versuch 22.

Gleiche Bedingungen wie Versuch 1.

1	—	8·4	
2	15	8·3	
3	24	8·3	
4	32	8·2	
5	40	8·2	
6	46	9·5	(1·8)
7	64	13·2	(6·5)
8	86	18·5	(12·0)
9	100	20·1	(14·0)

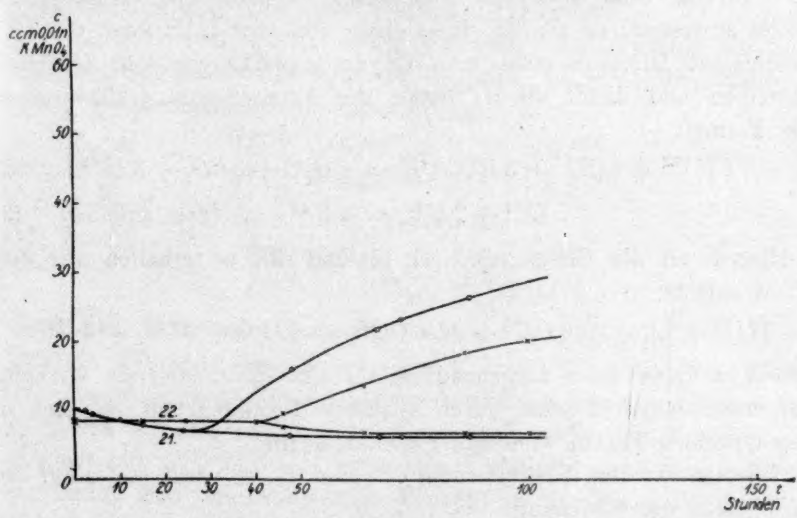


Fig. 19.

Der Gehalt an V^{IV}, der diesmal etwas geringer war wie beim vorhergehenden Versuch, blieb während der ersten 40 Belichtungsstunden nahezu konstant. Erst jetzt begann die Uranylformiatzersetzung, während der V^{IV}-Gehalt auf 6·5 ccm $^1/_{100}$-norm. $KMnO_4$ fällt, und bei diesem Wert stationär wird.

Wir haben es mit einer Induktionszeit zu tun. Dieselbe ist in den drei Versuchen (Versuch 20, 21 und 22) verschieden lang (bzw. 48, 24, 20 Stunden). Zweifellos handelt es sich um irgendeinen Stoff, der im Licht nach einer gewissen Zeit zerstört wird, und, solange er anwesend ist, die Zersetzung des Uranylformiates hintanhält. Es ist aber nicht gelungen, dieses Agens ausfindig zu machen.

Um die Wirkung all dieser Zusätze zu verstehen, müssen wir auf die Vorstellungen zurückgreifen, die von Baur und Trümpler[1]) aus dem Verhalten des Becquerel-Effektes der Uranylsalze abgeleitet worden sind. Danach geht U^{VI} beim Belichten in eine höhere und eine niedere Oxydationsstufe über, die mit U^{VIII} und U^{III} bezeichnet werden sollen, nach der schon in der Einleitung erwähnten Gleichung:

$$5U^{VI} + \text{Licht} = 3U^{VIII} + 2U^{III}. \qquad (1)$$

Diese beiden extremen Oxydationsstufen erteilen der belichteten Uranylsalzlösung gleichzeitig den Charakter eines sehr starken Oxydations- und Reduktionsmittels. Sie wirken aufeinander und bilden U^{VI} zurück. Sind aber nun gleichzeitig oxydable oder reduzierbare Stoffe anwesend, so können diese einen Teil von U^{VIII} oder von U^{III} beschlagen. Offenbar muss man Oxydationswirkungen dem U^{VIII} zuschreiben und damit die Oxydation der Ameisensäure erklären nach der Formel:

$$3U^{VIII} + 6OH' + 3HCOOH = 6H_2O + 3CO_2 + 3U^{VI}, \qquad (2)$$

$$U^{VI} + 2U^{III} = 3U^{IV}. \qquad (3)$$

Addieren wir die Gleichungen (1), (2) und (3), so erhalten wir den Bruttoumsatz:

$$3U^{VI} + \text{Licht} + 6OH' + 3HCOOH = 6H_2O + 3CO_2 + 3U^{IV}.$$

Von dieser Basis ausgehend, ergibt sich die hemmende Wirkung der untersuchten Zusätze durch zyklische Nebenreaktion, die sich in den einzelnen Fällen, wie folgt, gestalten dürfte.

Setzen wir dem Uranylformiat Chlorion zu, so wirkt dieses auf das U^{VIII} nach der Gleichung:

$$3U^{VIII} + 6Cl' = 3U^{VI} + 3Cl_2.$$

Dieses Cl_2 wirkt aber seinerseits auf das U^{III} oxydierend nach der Gleichung:

$$2U^{III} + 3Cl_2 = 2U^{VI} + 6Cl'.$$

Durch diesen Zyklus wird der Lichtinhalt der Uranyllösung dissipiert, und so die für die Oxydation der Ameisensäure disponible Menge U^{VIII} vermindert und die R. G. heruntergesetzt.

Dass grundsätzlich der gleiche Zyklus bei Jodionzusatz eintritt, lehrt der unmittelbare Augenschein. Das freie Jod, das im Licht auftritt, haben wir als diejenige Menge aufzufassen, die zu dem stationären Zustand des Reaktionszyklus:

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **90**, 449 (1915).

$$5U^{VI} + \text{Licht} = 3U^{VIII} + 2U^{III},$$
$$3U^{VIII} + 6J' = 3U^{VI} + 3J_2,$$
$$2U^{III} + 3J_2 = 2U^{VI} + 6J'$$

gehört, worauf ich weiter unten zurückkomme.

Bei Sulfitionzusatz haben wir offenbar keine Nebenreaktion. Bemerkenswerterweise lässt Sulfit auch den Becquerel-Effekt ungeändert, so dass man den Zusammenhang zwischen diesem und der Photolyse deutlich sieht. Aber Sulfit zerstört die Fluoreszenz, so dass wir genötigt sind, zwischen dem primären physikalischen Vorgang, dem U_{Licht}^{VI}, und dem primären chemischen Vorgang, der Gleichung (1) unterscheiden zu müssen, wie G. Trümpler[1]) schon dargelegt hat.

Bei Ferrichloridzusatz haben wir ausser der Wirkung des Chlorions wahrscheinlich die folgende doppelte, übrigens den Halogenen völlig entsprechende Hemmungswirkung:

$$2U^{III} + 6Fe^{III} = 2U^{VI} + 6Fe^{II},$$
$$3U^{VIII} + 6Fe^{II} = 3U^{VI} + 6Fe^{III}.$$

Ähnlich steht es mit dem Vanadinsalz:

$$U^{III} + 3V^{V} = U^{VI} + 3V^{IV},$$
$$U^{VIII} + 2V^{IV} = U^{VI} + 2V^{V}.$$

Nach dem Titrationsbefund von Versuchen 20, 21 und 22 scheint es möglich, die stationären Mengen von V^{IV} und V^{V} anzugeben. Danach wäre im stationären Zustand für das betrachtete Reaktionsintervall rund 60% des Vanadins in der vierwertigen Stufe vorhanden. Einem Gleichgewicht mit U^{IV} und U^{VI} kann dies Verhältnis nicht entsprechen, es sei denn, dass das fünfwertige Vanadin in der Formiatlösung hochkomplex ist, worüber uns Kenntnisse fehlen.

Schliesslich ist auch noch der schon in den Versuchen 1 und 2 gefundene verzögernde Einfluss des Uranoions, der ja ebenso im Becquerel-Effekt zur Geltung kommt [vgl. G. Trümpler[2])] im gleichen Sinne zu verstehen. Das Uranoion katalysiert die Rückverwandlung der im Licht gebildeten extremen Valenzstufen, und zerstört so den Lichtinhalt des Uranylsulfats. Offenbar greift U^{IV} zunächst U^{VIII} an, so dass der Reaktionszyklus in diesem Falle die Gestalt annimmt:

$$5U^{VI} + \text{Licht} = 3U^{VIII} + 2U^{III}$$
$$3U^{VIII} + 3U^{IV} = 6U^{VI}$$
$$U^{VI} + 2U^{III} = 3U^{IV}$$

$$\text{Summe: } 5U^{VI} + \text{Licht} = 5U^{VI} + \text{Wärme}$$

[1]) a. a. O. S. 452.

[2]) a. a. O. S. 395 ff.

d) Versuche mit Uranylsulfat und Kaliumjodid.

Die bei Versuch 16 aufgetretene dunkelgelbe Färbung der belichteten Flüssigkeit, sowie der schnell eingetretene stationäre Zustand der Reaktion, veranlassten mich, die Einwirkung des Lichtes auf jodidhaltige Uranylsalzlösungen für sich zu untersuchen. Dass Uranylsalz aus Jodkalium langsam Jod ausscheidet, ist schon von Luther und Michie[1]) bemerkt worden, ohne dass jedoch die Versuchsumstände näher bezeichnet worden wären.

Zunächst wurde Versuch 16 wiederholt, und die abgeschiedene Jodmenge durch direktes Titrieren der belichteten Flüssigkeit mit $^1/_{100}$ norm. $Na_2S_2O_3$-Lösung und Stärke als Indikator bestimmt.

Tabelle 26.

Versuch 23.

Sonnenlicht 3. November 1916: 10^h 45 bis 1^h 45.

Lösung: 5 ccm UO_2SO_4 + 5 ccm $HCOOH$, 0·01-norm. an KJ.

Nach 1 Stunde	werden	1·90 ccm	$^1/_{100}$-norm.	$Na_2S_2O_3$	verbraucht
„ 3 Stunden	„	1·90 „	„	„	„

Dieser Versuch zeigt, dass der Jodgehalt der Lösung konstant bleibt, was schon bei Versuch 16 aus der gleichbleibenden Färbung der Röhrchen während des ganzen Versuches geschlossen worden war.

Nun wurden auch Lösungen ohne Ameisensäure belichtet, wegen schlechter Witterungsverhältnisse jedoch bei künstlicher Beleuchtung. Um festzustellen, ob die Jodausscheidung durch das Uranylsulfat bedingt war, oder auf die Wirkung des gelösten Luftsauerstoffs zurückzuführen sei, wurden jeweils zwei Lösungen belichtet:

A 5 ccm UO_2SO_4 + 5 ccm H_2O, 0·01-norm. an KJ,
B 5 ccm H_2SO_4 2-n. + 5 ccm H_2O, 0·01-norm. an KJ,

beide in die Röhrchen unter CO_2 eingefüllt. Die Azidität beider Lösungen war die gleiche.

Die Ergebnisse der Versuche waren folgende, vgl. Tabelle 27, S. 549.

Die Ergebnisse dieser Versuche zeigen uns, dass die Einwirkung des Uranylsulfats bedeutend stärker ist, als diejenige des gelösten Luftsauerstoffs, dass diese jedoch noch vorhanden ist. Ausserdem sehen wir, dass der erreichte stationäre Zustand keineswegs der Beleuchtungsstärke proportional ist.

---

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie 14, 826 (1908).

Tabelle 27.

Versuche 24—29.

Versuch	Beleuchtungsart	Dauer der Belichtung	Verbrauch an 0·01-norm. $Na_2S_2O_3$
24	Glühlampe 50 cm E = 9560 Lux	1 Std.	A 0·46 ccm B 0·09 „
25	Glühlampe 100 cm E = 2380 Lux	1 Std.	A 0·31 ccm B 0·07 „
26	Hg-Lampe 76 Volt, 2·9 Amp. 50 cm E = 2000 Lux oder aktinometrisch E = 8000 Lux	1 Std.	A 0·45 ccm B 0·09 „
27	Hg-Lampe 76 Volt, 2·9 Amp. 100 cm E = 500 Lux oder aktinometrisch E = 2000 Lux	1 Std.	A 0·35 ccm B 0·08 „
28	Hg-Lampe 76 Volt, 2·9 Amp. 170 cm E = 173 Lux oder aktinometrisch E = 700 Lux	1 Std.	A 0·30 ccm B 0·07 „
29	Sonnenlicht 6. November 1916 9^h 50 bis 2^h 50	2 Std. 5 „	B 0·25 ccm B 0·42 „

Dass nach einstündiger Beleuchtung bei den Uranylsulfatröhrchen der stationäre Zustand wirklich erreicht war, beweist uns folgender Versuch:

Tabelle 28.

Versuch 30.

Beleuchtungsart	Dauer der Belichtung	0·01-norm. $Na_2S_2O_3$
Glühlampe 50 cm Abstand	0·5 Std.	A 0·46 ccm
E = 9560 Lux	1·0 „	A 0·46 „
	2·0 „	A 0·46 „
	3·0 „	A 0·46 „

Bei diesen Versuchen könnte jedoch die Wirkung des Uranylsalzes als eine rein katalytische auf diejenige des gelösten Luftsauerstoffes angenommen werden. Um diesen Einwand auszuschalten, wurden zunächst Röhrchen mit Lösung B unter Wasserstoff statt CO_2 gefüllt. Diese Röhrchen blieben bei der Belichtung am direkten Sonnenlicht farblos, jedoch wurde ein Röhrchen, das vor dem Einschmelzen unter Wasserstoff durch versehentliches Stehenlassen im diffusen Tageslicht gerade merklich gelb gefärbt worden war (ca. 0·00001-norm. an Jod), beim Belichten entfärbt, was auf die Einwirkung des Wasserstoffes auf das Jod zurückzuführen ist.

Deswegen wurden Röhrchen mit Lösung B (also ohne Uranylsalz)

unter Durchleiten von CO_2 einige Zeit gekocht und sofort unter CO_2 geschlossen. Diese Röhrchen wurden $1^1/_2$ Stunden dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt, und waren nachher vollkommen farblos.

Nun wurden Röhrchen mit Lösung A (also mit Uranylsalz) gleich behandelt, nämlich unter CO_2-Durchleiten gekocht und geschlossen, und dann dem Sonnenlicht ausgesetzt. Das Ergebnis dieses Versuches war folgendes:

Tabelle 29.

Versuch 31.

Sonnenlicht 8. November 1916 11—12 Uhr.

10 ccm Lösung A nach $^1/_2$ stündiger	Belichtung:	1·84 ccm 0·01-norm. $Na_2S_2O_3$
10 „ „ A „ 1 stündiger	„	1·84 „ „ „

Vergleichen wir die Resultate dieses Versuches mit denen von Versuch 23, so sehen wir, dass der gelöste Luftsauerstoff bei Versuchen am Sonnenlicht mit kurzer Belichtungsdauer auf die stationäre Jodausscheidung fast keinen Einfluss hat. Die Differenz von 0·06 ccm 0·01-norm. $Na_2S_2O_3$ ist nicht unbedingt der Wirkung des gelösten Sauerstoffes zuzuschreiben, sondern kann von der zu jener Jahreszeit (November) sehr stark wechselnden Leuchtkraft der Sonne bei klarem Himmel herrühren.

Zusammenfassend können wir sagen, dass:

1. Uranylsalze im Licht aus Jodiden eine Jodausscheidung auch bei Abwesenheit von Sauerstoff bewirken,
2. dass diese Jodausscheidung schnell einem Gleichgewicht zustrebt,
3. dass dieses Gleichgewicht abhängig ist von der Beleuchtungsstärke, jedoch dieser nicht proportional ist.

Diese Jodausscheidung lässt sich folgendermassen erklären:

$$U^{\mathrm{VIII}} + 2J' = U^{\mathrm{VI}} + J_2,$$
$$2U^{\mathrm{III}} + 3J_2 = 2U^{\mathrm{VI}} + 6J'.$$

Diese Lichtwirkung ist besonders wichtig, weil sie eine photochemische Gleichgewichtsverschiebung dartut, die dem positiven Becquerel-Effekt entspricht. Sie kann als fast unmittelbarer Beweis für das Vorhandensein eines primären Lichtproduktes von der Art der angenommenen höheren Oxydationsstufe des Urans (U^{VIII}) dienen.

Im Dunkeln geht der Jodtiter nicht merklich zurück in einem Zeitraum von etwa 8 Tagen. Da aber die Gehalte je nach der Lichtstärke verschieden sind, so müssen wir es doch mit einem photoche-

mischen Gleichgewicht zu tun haben, nur stellt sich das Dunkelgleichgewicht äusserst langsam ein.

Im Dunkeln bekommt man keine merkliche Jodausscheidung aus der reinen Uranylsulfat-Kaliumjodidlösung, da die unter meinen Versuchsbedingungen zum Dunkelgleichgewicht gehörige Jodkonzentration unter der analytisch fassbaren Grenze bleibt. Wir können sie aus den bekannten Potentialen der $U^{IV}|U^{VI}$- und der $J_2|J'$-Elektrode berechnen. Diese sind nämlich an der Uransalz- und an der Jod-Jodion-Elektrode gegeben durch:

$$\pi_{U^{IV} \rightarrow U^{VI}} = 0{\cdot}40 + 0{\cdot}029 \,.\, \log \frac{(U^{VI})(H^{\cdot})^4}{(U^{IV})}, \qquad (1)$$

$$\pi_{J' \rightarrow J_2} = 0{\cdot}63 + 0{\cdot}029 \,.\, \log \frac{(J_2)}{(J')}\,. \qquad (2)$$

In meinen Versuchen war:

$$(U^{VI}) = 0{\cdot}03, \quad (H^{\cdot}) = 0{\cdot}5, \quad (J') = 0{\cdot}01,$$

demnach folgt für $x = U^{IV} = J_2$ die Bedingung:

$$+0{\cdot}4 + 0{\cdot}029 \,.\, \log \frac{0{\cdot}03 \,.\, 0{\cdot}5^4}{x} = +0{\cdot}63 + 0{\cdot}029 \,.\, \log \frac{x}{0{\cdot}01^2},$$

danach: $x = 4{\cdot}7 \,.\, 10^{-8}$ Mole/Liter.

Wählt man stärkere Kaliumjodidlösungen, so würde die zum Dunkelgleichgewicht gehörige Jodkonzentration eben in das Gebiet der Sichtbarkeit heraufrücken.

e) Versuche zum Nachweis einer Reduktionswirkung der belichteten Uranylsalzlösung.

Durch die Jodausscheidung aus belichteten Uranylsalzen ist das intermediäre Auftreten einer höheren Oxydationsstufe des Urans (U^{VIII}) sehr wahrscheinlich gemacht. Hiermit ist zugleich gesagt, dass eine niedere Oxydationsstufe (U^{III}) daneben existieren muss. Diese muss reduzierende Wirkungen ausüben können. Um solche zu suchen, habe ich eine Anzahl qualitativer Versuche gemacht, über die ich nachfolgend berichten will. Es sei vorausgeschickt, dass es nur in einem Fall gelungen ist, reduzierende Wirkungen am belichteten Uranylsulfat zu bekommen, nämlich wenn dieses mit sehr verdünntem Kaliumpermanganat gemischt wird.

Es wurden die folgenden Versuche gemacht:

1.	$UO_2SO_4 + KBr$	Nichts
2.	„ + „ + $HCOOH$	„
3.	„ + $CuSO_4$	„

4.	$UO_2SO_4 + CuSO_4 + HCOOH$	Grünfärbung, CO_2
5.	„ $+ CuBr_2$	Nichts
6.	„ $+$ „ $+ HCOOH$	„
7.	„ $+$ „ $+ Cu_2J_2 + HBr$	„
8.	„ + ammoniakalische Cu-Lösung	„
9.	„ {+ „ „ + $HCOOH$}	Entfärbung und Spuren von Rosa-Niederschlägen
10.	„ $+ KMnO_4$	Entfärbung, MnO_2-Niederschläge, sehr kleine Gasentwicklung

Wie man sieht, tritt ohne Ameisensäure nur bei Permanganat eine Wirkung auf. Zwar ergab ein Kontrollversuch, dass auch ohne Uranylsulfat das Permanganat sich unter Abscheidung von braunen Manganoxydhydraten und geringer Gasentwicklung (O_2) zersetzt, aber sehr viel langsamer. Den katalytischen Einfluss des Uranylsalzes wird man nun im Sinne der bisher eingehaltenen Darlegungen so auffassen dürfen, dass wir darin eine Wirkung der primären Lichtprodukte des U^{VI} erblicken, etwa dem Schema entsprechend:

$$U^{VIII} + 2\,MnO_4' = 2\,O_2 + 2\,MnO_2 + U^{VI},$$

$$U^{III}_{\bullet} + MnO_4' + 4\,H^{\cdot} = MnO_2 + 2\,H_2O + U^{VI}_{\circ}.$$

Hiermit wäre also eine Andeutung für die Existenz der neben der höheren zu postulierenden niederen Valenzstufe des Urans gegeben.

f) Anhang: Über die Einwirkung von Uranylsulfat auf Weinsäure, Zitronensäure und Zucker im Licht.

Saure Lösungen von Uranylsulfat mit Weinsäure und Zitronensäure verfärben sich im Lichte braun und entwickeln ein Gas, welches wahrscheinlich CO_2 ist, da in alkalischer Lösung die Reduktion des Uranylsalzes zwar auch eintritt, erkennbar an Farbenwechsel oder uranosalzhaltigen Niederschlägen, während die Gasentwicklung ausbleibt. Die Herstellung alkalischer komplexer Uranylzitratlösungen stösst übrigens auf gewisse Schwierigkeiten, weil unlösliche Niederschläge auftreten. Arbeitet man aber in genügender Verdünnung, so lassen sich dieselben vermeiden. Solche alkalische Uranylzitratlösungen sind fast farblos. Im Licht scheidet sich ein weisser Niederschlag aus.

Bei der Belichtung zuckerhaltiger alkalischer Uranyllösungen bekommt man bei schwacher Alkalinität einen braunen gallertartigen Niederschlag, bei stärkerem Alkaligehalt bleibt derselbe aus, und die Lösung bleibt klar gelb.

Theoretische Folgerungen.

Unser Versuchsmaterial gestattet, zu mehreren Fragen der Photochemie Stellung zu nehmen.

1. Die Anfangsgeschwindigkeit der Zersetzung des Uranylformiats ergibt sich bis zur Sonnenlichtstärke genau proportional der Lichtstärke. Also gilt in unendlich dünner Schicht das Gesetz der ersten Ordnung:

$$-\left(\frac{dC}{dt}\right)_J = k.J.c$$

und für die endliche Schichtdicke d:

$$-\left(\frac{dC}{dt}\right) = k.J(1-e^{-\varkappa.d.C}),$$

wo $\varkappa$ der Extinktionskoeffizient des lichtempfindlichen Stoffes ist, oder für völlige Absorption des wirksamen Lichtes:

$$-\frac{dC}{dt} = k.J.$$

Unter C ist in unserem Falle die Konzentration des Uranylsulfats oder vielleicht genauer diejenige des Uranylions zu verstehen.

Es entsteht die Frage, ob dieses Gesetz allgemein gültig ist, d. h. ob es photochemisch notwendig ist. Die Versuche bei Gegenwart von Uranosalz erteilen aber eine zunächst negative Antwort. Die Zersetzungsgeschwindigkeiten bleiben ein wenig, aber deutlich, hinter der Proportionalität mit der Lichtstärke zurück. Ein solches Verhalten ist von E. Baur auf Grund des Verhaltens des Becquerel-Effektes bereits als möglich hingestellt worden[1]. Indessen können diese Abweichungen mit dem Satz, dass die primäre Lichtwirkung stets der absorbierten Lichtmenge proportional sei, wohl verträglich sein. Die Einsicht, dass in der hier untersuchten Lichtreaktion der primäre Vorgang in einer Aufspaltung des $U^{VI}_{\because}$ in zwei äussere Valenzstufen besteht, gestattet, der Entstehung von Abweichungen in diesem Falle nachzugehen.

Gemäss der mehrfach angezogenen Gleichung:

$$5U^{VI}_{\because} + \text{Licht} \rightleftarrows 3U^{VIII}_{\vdots} + 2U^{III}_{\because} \qquad (1)$$

haben wir für die Bildungsgeschwindigkeit von $U^{VIII}_{\vdots}$:

$$+\frac{d(U^{VIII})}{dt} = k_1.J.a,$$

wenn a die als konstant zu erachtende Konzentration des Uranylsalzes ist, und für die Rückbildungsgeschwindigkeit:

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 72, 328 (1910).

$$-\frac{d(U^{\mathrm{VIII}})}{dt} = k_2 . (U^{\mathrm{VIII}})^3 . (U^{\mathrm{III}})^2.$$

Im stationären Zustand, der dem maximalen Becquerel-Effekt für die betrachtete Lichtstärke J entspricht, haben wir:

$$k_1 J . a - k_2 . (U^{\mathrm{VIII}})^3 . (U^{\mathrm{III}})^2 = 0,$$

oder wegen der stöchiometrischen Beziehung:

$$(U^{\mathrm{III}}) = {}^2/_3 (U^{\mathrm{VIII}})$$

kann auch geschrieben werden:

$$k_1 . J . a - k_2 . {}^4/_9 (U^{\mathrm{VIII}})^5 = 0$$

und somit: $$(U^{\mathrm{VIII}})_{\mathrm{stationär}} = b . \sqrt[5]{J},$$

wo b ein Faktor ist.

D. h.: Die primäre Konzentration des U^{VIII} und entsprechend natürlich auch diejenige des U^{III} steigt nur langsam mit der Lichtstärke an. Hängt von dieser eine weitere gemessene R. G. ab, so wird sich diese also nicht der Lichtstärke proportional erweisen. Dies wird eintreten, wenn es sich um eine träge Folgereaktion handelt, die gestattet, dass das stationäre photochemische Gleichgewicht nach Gleichung (1) sich annähernd einstellt.

Von dieser Art ist nun die Formiatzersetzung in reiner Uranylsalzlösung offenbar nicht. Aber unter dem antikatalytischen Einfluss gegenwärtigen Uranosalzes scheint man sich dem eben erörterten Grenzfalle der sehr trägen Folgereaktion doch ein wenig zu nähern, daher das Zurückbleiben der Zersetzung hinter der genauen Proportionalität mit der Lichtstärke.

Deutlicher tritt das langsame Anwachsen der zum primären Lichtgleichgewicht (1) gehörigen Konzentrationen hervor, wenn an dasselbe eine sekundäre zyklische Reaktion angeschlossen wird. Solches ist der Fall bei dem photochemischen Gleichgewicht mit Jod, das im Abschnitt c) 2. beschrieben ist.

Dort haben wir die sekundäre Reaktionsfolge:

$$3U^{\mathrm{VIII}} + 6J' = 3U^{\mathrm{VI}} + 3J_2, \quad (2)$$

$$2U^{\mathrm{III}} + 3J_2 = 2U^{\mathrm{VI}} + 6J'. \quad (3)$$

Die Summierung von (2) und (3) ergibt Gleichung (1) und es haben die Vorgänge (2) und (3) den Charakter eines chemischen Nebenschlusses zum primären Vorgang (1). Im stationären Zustand muss sich die Bildungsgeschwindigkeit des Jods nach (2) und seine Verbrauchsgeschwindigkeit nach (3) aufheben, d. h.:

$$\left.\begin{aligned} +\frac{(dJ_2)}{dt} &= k_3 . (U^{\mathrm{VIII}})^3 . (J')^6 \\ -\frac{(dJ_2)}{dt} &= k_4 . (U^{\mathrm{III}})^2 . (J_2)^3 \end{aligned}\right\} = 0$$

und somit:

$$\sqrt[3]{\frac{k_3}{k_4} \cdot \frac{(U^{\mathrm{VIII}})^3}{(U^{\mathrm{III}})^2}} = \frac{(J_2)}{(J')^2}.$$

Da die Jodionkonzentration praktisch konstant bleibt, so wird:

$$(J_2)_{\text{stationär}} = c \cdot \frac{(U^{\mathrm{VIII}})}{(U^{\mathrm{III}})^{2/3}},$$

wo c ein Faktor ist.

Es sind nun zwei Grenzfälle zu unterscheiden: Entweder deformiert der Jodzyklus das primäre Lichtgleichgewicht (1) nicht fühlbar, dann ergibt sich für die stationäre Jodkonzentration:

$$(J_2) = c \cdot \frac{b . \sqrt[5]{J}}{\left({}^2/_3 b . \sqrt[5]{J}\right)^{2/3}} = d . \sqrt[15]{J},$$

wo d ein Faktor ist.

Oder der chemische Nebenschluss deformiert (1) so sehr, dass nur die Bildungsgeschwindigkeiten von U^{VIII} und U^{III} in Frage kommen, dann ergibt sich für die stationäre Jodkonzentration:

$$(J_2) = c \cdot \frac{k_1 . a . J}{({}^2/_3 . k_1 . a . J)^{2/3}} = d' . \sqrt[3]{J}.$$

Zwischen diesen Grenzen muss im Versuch der Lichtstärkeeinfluss liegen, näher an der einen oder der andern, je nachdem die Reaktionsbahn (2) + (3) gegenüber (1) verhältnismässig vorwiegt.

Die Prüfung der Versuche auf S. 549 ergibt nun, dass die stationäre Jodkonzentration etwa mit der vierten bis siebenten Wurzel aus der Lichtstärke anwächst, wie folgende Tabelle zeigt:

Tabelle 30.

Versuche	Lichtstärke aktinometrisch	Jodkonzentration	Exponent der Wurzel
28	700	0·30	
27	2000	0·35	6·81
28	700	0·30	
25	2380	0·31	37·2 (?)
28	700	0·30	
26	8000	0·45	6·36

Tabelle 30 (Fortsetzung).

Versuche	Lichtstärke aktinometrisch	Jodkonzentration	Exponent der Wurzel
28	700	0·30	
24	9560	0·46	6·11
28	700	0·30	
29	500000	1·84	3·63
26	2000	0·35	
24	9560	0·46	5·72

Den in der Tabelle niedergelegten Befund darf man wohl als eine Bestätigung der in Gleichung (1) zum Ausdruck kommenden Grundannahme ansehen.

2. In keinem von meinen Versuchen trat bei niederen Lichtstärken eine Konvexität der $v-J$-Kurve gegen die Abszisse ein; ebensowenig erschienen Andeutungen für Schwellenwerte, wie solche nach L. Bruner und Kočak beim Uranyloxalat und nach H. Schiller vielleicht beim Ferrioxalat vorkommen sollen, und die von G. Trümpler unter antikatalytischen Einflüssen allgemein für wahrscheinlich gehalten wurden. Wenn aber für die primäre Lichtwirkung die Proportionalität mit der absorbierten Lichtmenge streng und allgemein gilt, so sind Schwellenwerte im strengen Sinne nicht möglich und konvexe $v-J$-Kurven nur dann möglich, wenn die gemessenen Folgereaktionen von höherer Ordnung sind.

3. Für den stationären Becquerel-Effekt ist es charakteristisch Baur, Titlestad, Trümpler), dass der Potentialunterschied zwischen einer belichteten und einer gleichen dunklen Elektrode dem Logarithmus der Lichtstärke proportional ist. Dieses Verhalten ergibt sich als einfache Folge aus Gleichung (1), indem nämlich nach Angabe von Prof. Baur folgende Ableitung zu machen ist:

Die Bildungsgeschwindigkeit von U^{VIII} im Licht ist:

$$+\frac{d(U^{\text{VIII}})}{dt} = k.J.(U^{\text{VI}}) = k.J.a,$$

da die Konzentration von $U^{\text{VI}} = a$ als konstante Grösse zu behandeln ist. Die Rückbildungsgeschwindigkeit von U^{VI} ist:

$$-\frac{d(U^{\text{VIII}})}{dt} = k'.(U^{\text{VIII}})^3.(U^{\text{III}})^2 = k'(U^{\text{VIII}})^3.({}^2/_3 U^{\text{VIII}})^2$$
$$= k'.{}^4/_9 (U^{\text{VIII}})^5,$$

wenn man von reinen Uranylsalzlösungen ausgeht. Im stationären Zustand ist:

$$k.J.a - k'.{}^4/_9\,(U^{\text{VIII}})^5 = 0,$$

$$\frac{k}{k'}\cdot\frac{9}{4}\cdot a.J = (U^{\text{VIII}})^5.$$

Andererseits hat man dafür den Positiv-Effekt:

$$\pi_{\text{Hell gegen Dunkel}} = \frac{RT}{nF}\ln\frac{(U^{\text{VIII}})^5}{\text{konst.}}\,{}^{1)}.$$

so dass folgt:

$$\pi = A\ln B.J = A' + A\ln J.$$

D. h. von einem gewissen Schwellenwert J_0 an, der durch:

$$\frac{A'}{A} = -\ln J_0$$

gegeben ist, steigt der Becquerel-Effekt proportional dem Logarithmus von J. Für den Negativ-Effekt ergibt sich natürlich formal das gleiche, wenn man oben die Lichtstärke J im stationären Zustand durch die Konzentration von U^{III} ausdrückt.

4. Den antikatalytischen Einfluss verschiedener Zusätze auf die Zersetzung des Uranylformiats im Licht haben wir auf die Beschleunigung der Rückbildung in dem der Gleichung (1) entsprechenden Reaktionszyklus zurückgeführt. Es liegt ausserordentlich nahe, die Sauerstoffhemmung beim Chlorknallgas und bei photochemischen Chlorierungen in derselben Weise zu deuten. Danach hätten wir also anzunehmen, dass im belichteten Chlor der primäre Vorgang in einer Aufspaltung in eine Chlorart von höherem und eine solche von niederem Oxydationspotential besteht, und dass die Rückbildung zu gewöhnlichem Chlor beschleunigt wird, wenn Sauerstoff zur Vermittlung gegenwärtig ist.

---

[1]) *Anmerkung*: Wir können nämlich zunächst schreiben:

$$\begin{aligned}\pi_L - \pi_D &= \varepsilon_L + \frac{RT}{2F}\ln\frac{(U^{\text{VIII}})}{(U^{\text{VI}})} - \left(\varepsilon_D + \frac{RT}{2F}\ln\frac{(U^{\text{VI}})}{(U^{\text{IV}})}\right)\\ &= \varepsilon_L - \varepsilon_D + \frac{RT}{2F}\ln\frac{(U^{\text{VIII}})(U^{\text{IV}})}{(U^{\text{VI}})^2}\\ &= \frac{RT}{2F}\ln\frac{(U^{\text{VIII}})(U^{\text{IV}})P}{(U^{\text{VI}})^2}\\ &= \frac{RT}{2F}\ln\frac{(U^{\text{VIII}})}{\text{konst.}},\end{aligned}$$

da die übrigen Faktoren gegebene Grössen sind.

Für den Negativ-Effekt folgt analog:

$$\pi_D - \pi_L = \frac{RT}{F}\ln\frac{(U^{\text{III}})}{\text{konst.}}.$$

Nach Bodensteins[1]) Versuchen ist der antikatalytische Einfluss des Sauerstoffs seiner Konzentration proportional, was in der Gleichung der Reaktionsgeschwindigkeit dadurch zum Ausdruck kommt, dass die O_2-Konzentration im Nenner auftritt:

$$+\frac{d(2\,HCl)}{dt} = k\cdot\frac{J.(Cl_2)^2}{(O_2)}.$$

Bodenstein zeigt, dass aus den von ihm über die Reaktionsbahnen gemachten Annahmen diese Funktion abgeleitet werden kann. Es ist aber leicht zu sehen, dass auch bei derjenigen Antikatalyse, die aus unseren Voraussetzungen folgt, der verzögernde Stoff im Nenner der Geschwindigkeitsgleichung auftritt.

Betrachten wir z. B. die Formiatzersetzung bei Gegenwart von Chlorion, so gilt bei Überschuss der Ameisensäure zunächst:

$$-\frac{d(HCOOH)}{dt} = k_1.(U^{\text{VIII}}).$$

Ferner ist die Bildungsgeschwindigkeit des wirksamen primären Lichtproduktes U^{VIII}:

$$+\frac{d(U^{\text{VIII}})}{dt} = k_2.J,$$

da es sich nach meinen Versuchen um eine Reaktion der ersten Ordnung handelt (vgl. unter 1).

Nun wird durch Chlorion das U^{VIII} angegriffen nach der Gleichung [vgl. Abschnitt c)]:

$$U^{\text{VIII}} + 2\,Cl' = U^{\text{VI}} + Cl_2.$$

Hierfür haben wir die Geschwindigkeit:

$$-\frac{d(U^{\text{VIII}})}{dt} = k_3.(U^{\text{VIII}}).(Cl')^2.$$

Im stationären Zustand kompensieren sich die Bildungs- und Zersetzungsgeschwindigkeiten von U^{VIII}, so dass dann die Konzentration des U^{VIII} bestimmt ist durch:

$$0 = k_2.J - k_3.(U^{\text{VIII}}).(Cl')^2,$$

$$(U^{\text{VIII}}) = \frac{k_2.J}{k_3.(Cl')^2}.$$

Setzt man diesen Ausdruck oben ein, so folgt:

$$-\frac{d(HCOOH)}{dt} = k_1\cdot\frac{k_2}{k_3}\cdot\frac{J}{(Cl')^2}.$$

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **22**, 53 (1916).

Also erscheint auch bei der hier angenommenen Reaktionsfolge der antikatalytische Zusatz im Nenner der Geschwindigkeitsgleichung, so dass wahrscheinlich die Sauerstoffhemmung der Photochlorierungen auch in ähnlicher Weise erklärt werden kann, wie dies hier für die Photolysen mit Uranylsalzen geschehen ist.

5. Das Gesetz, dass die primäre photochemische Wirkung der absorbierten Lichtmenge proportional ist, wurde von Einstein durch eine Annahme verschärft, die sich auf den Proportionalitätsfaktor bezieht. Einstein vermutet, dass für jedes absorbierte Lichtquantum je ein Molekül des lichtempfindlichen Stoffes dissoziiert werde. Wenn dieser Satz von der Erfahrung nicht allgemein bestätigt wird, so können dafür in naheliegender Weise sekundäre Prozesse verantwortlich gemacht werden. Haben wir Rückbildungen, wie nach unserer Gleichung (1), so wird irgendein vermittelter Umsatz, wie etwa unsere Formiatzersetzung, hinter dem Sollwert nach Einstein zurückbleiben müssen. Andererseits sind auch Fälle denkbar, wie beim Kegelschieben, wo ein einziger, von der Kugel getroffener Kegel eine ganze Reihe anderer Kegel mitumwerfen kann. In solchen Fällen wird der beobachtete Zersetzungsgrad über jenen Sollwert hinausgehen können. Eine Durcharbeitung vieler photochemischen Reaktionen nach diesem Gesichtspunkt ergab in den Händen Bodensteins[1]) neben vielen Bestätigungen des Einsteinschen Äquivalenzgesetzes in der Grössenordnung auch zahlreiche starke Abweichungen nach oben und unten.

In unserem Falle sollte offenbar, sofern wir das Bestehen von Rückbildungen nach Gleichung (1) annehmen dürfen, der gemessene Umsatz weniger als 1 Molekül pro 1 $h\nu$ sein. Ob diese Forderung erfüllt wäre, suchte ich durch Rechnung zu prüfen.

Ich wähle zu diesem Zwecke die Anfangsgeschwindigkeit der Formiatzersetzung bei der stärksten Beleuchtung mit der *Hg*-Lampe (vgl. Versuch 9).

Die in Betracht kommenden wirksamen Wellenlängen sind die blauen und violetten Strahlen $\lambda = 435\,\mu\mu$ und $\lambda = 405\,\mu\mu$. Die Energiequanten für diese beiden Linien sind:

$$h\nu_{435} = 6{\cdot}5 \,.\, 10^{-27} \,.\, 6{\cdot}9 \,.\, 10^{14},$$
$$h\nu_{405} = 6{\cdot}5 \,.\, 10^{-27} \,.\, 7{\cdot}4 \,.\, 10^{14}.$$

Nach E. Ladenburg[2]) ist das Energieverhältnis beider Linien 4·88 : 2·65. Demnach ist für ein mittleres Elementarquantum die Energie:

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 85, 3 (1913).
[2]) Physik. Zeitschr. 5, 525 (1904).

$$E = 6{\cdot}5 \,.\, 10^{-27} \,.\, \frac{4{\cdot}88 \,.\, 6{\cdot}9 \,.\, 10^{14} + 2{\cdot}65 \,.\, 7{\cdot}4 \,.\, 10^{14}}{4{\cdot}88 + 2{\cdot}65},$$

$$E = 6{\cdot}5 \,.\, 10^{-27} \,.\, 7{\cdot}07 \,.\, 10^{14} = 4{\cdot}6 \,.\, 10^{-12} \text{ erg.}$$

Nun muss das Verhältnis $\frac{E}{\varepsilon}$ gebildet werden, wo ε die tatsächlich bei der Zersetzung eines Moleküls Ameisensäure absorbierte Lichtenergie bedeutet.

Die in meinen Versuchen bestrahlte Oberfläche beträgt 10 qcm. Die sekundlich auf diese Oberfläche einfallende Lichtenergie von $\lambda = 435\ \mu\mu$ und $\lambda = 405\ \mu\mu$ bei der optisch gemessenen Beleuchtungsstärke von 15200 Lux beträgt bei meiner mit 220 Watt belasteten *Hg*-Lampe nach E. Ladenburg und Bodenstein[1]):

$$15200 \,.\, 10 \,.\, 0{\cdot}9384 \text{ erg.}$$

Dabei nimmt Bodenstein an, dass die *Hg*-Lampe an sichtbaren Strahlen 20 % der ihr zugeführten elektrischen Energie aussendet, und, nach E. Ladenburg, dass die beiden Wellenlängen $\lambda = 435\ \mu\mu$ und $\lambda = 405\ \mu\mu$ zusammen 13·4 % der Energie der sichtbaren Strahlung enthalten.

Nach Ausweis des Versuches 9 werden bei Beginn der Belichtung zersetzt:

13·3 ccm $^1/_{100}$-norm. $KMnO_4$ pro Stunde,

oder: $1{\cdot}85 \,.\, 10^{-8}$ Mol/sec $= 1{\cdot}85 \,.\, 10^{-8} \,.\, 7 \,.\, 10^{23}$ Moleküle/sec.

Demnach werden für ein Molekül gebraucht:

$$\varepsilon = \frac{15200 \,.\, 10 \,.\, 0{\cdot}9384}{1{\cdot}85 \,.\, 10^{-8} \,.\, 7 \,.\, 10^{23}} = 1{\cdot}1 \,.\, 10^{-11} \text{ erg},$$

also ist: $$\frac{E}{\varepsilon} = 0{\cdot}4.$$

Als zweites Beispiel wähle ich die Anfangsgeschwindigkeit bei der schwächsten Beleuchtung mit der *Hg*-Lampe (vgl. Versuch 3).

Die sekundlich auffallende absorbierte Lichtmenge hat die Energie:

$$55 \,.\, 10 \,.\, 0{\cdot}9384 \text{ erg.}$$

Der Umsatz bei der Anfangsgeschwindigkeit beträgt:

0·045 ccm pro Stunde,

oder: $0{\cdot}62 \,.\, 10^{-10}$ Mol/sec $= 0{\cdot}62 \,.\, 10^{-10} \,.\, 7 \,.\, 10^{23}$ Moleküle/sec.

Demnach werden für ein Molekül gebraucht:

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 85, 339 (1913).

$$\varepsilon = \frac{55.10.0{\cdot}9384}{0{\cdot}62.10^{-10}.7.10^{23}} = 1{\cdot}18.10^{-11} \text{ erg},$$

also ist: $$\frac{E}{\varepsilon} = 0{\cdot}4.$$

Als drittes Beispiel wähle ich die Anfangsgeschwindigkeit bei mittlerer Sonnenhelligkeit.

Der Wert 0·9384 (Energie von 1 Lux in erg) wird, wie oben[1]) dargelegt, auf den vierten Teil reduziert, und wir erhalten als sekundlich einfallende Lichtenergie:

$$500000.10.0{\cdot}2346 \text{ erg}.$$

Es werden umgesetzt:

$$109 \text{ ccm } {}^1/_{100}\text{-norm. } KMnO_4 \text{ pro Stunde},$$

oder: $$1{\cdot}5.10^{-7} \text{ Mol/sec} = 1{\cdot}5.10^{-7}.7.10^{23} \text{ Moleküle/sec}.$$

Demnach werden für ein Molekül verbraucht:

$$\varepsilon = \frac{500000.10.0{\cdot}2346}{1{\cdot}5.10^{-7}.7.10^{23}} = 1{\cdot}1 \text{ erg},$$

also ist: $$\frac{E}{\varepsilon} = 0{\cdot}4.$$

Der erhaltene Quotient hat also die erwartete Grösse und ergibt insofern eine Bestätigung der Forderungen der Äquivalenzhypothese Einsteins.

Zusammenfassung.

1. Es wurde eine Methode ausgearbeitet, um Uranosalz neben Ameisensäure titrimetrisch zu bestimmen.

2. Die photochemische Zersetzung des Uranylformiats wurde bei verschiedenen Konzentrationen untersucht, und es wurde festgestellt, dass das gebildete Uranosalz einen verzögernden Einfluss auf die R. G. ausübt.

3. Die photochemische Zersetzung des Uranylformiats wurde bei Beleuchtungsstärken zwischen 220 und 500000 Lux untersucht, und es wurde festgestellt, dass die Anfangsgeschwindigkeit der Beleuchtungsstärke proportional ist, während später ein geringes, aber deutliches Zurückbleiben hinter der Proportionalität mit der Lichtstärke beobachtet wird.

4. Die photochemische Zersetzung des Uranylformiats wurde bei Gegenwart verschiedener zugesetzter Substanzen untersucht, und es

[1]) Vgl. S. 535.

wurde festgestellt, dass Chlorkalium, Jodkalium, Ferrichlorid, Vanadylsulfat und Vanadinsäure einen antikatalytischen Einfluss haben, während Kaliumsulfit ohne Wirkung bleibt.

5. Es wurde die oxydierende Wirkung von belichtetem Uranylsalz auf Kaliumjodid und seine reduzierende Wirkung auf Kaliumpermanganat untersucht, und durch diese Versuche ein Beweis für die Existenz einer höheren und einer niederen Oxydationsstufe in belichteten Uranylsalzlösungen erbracht. Durch diese primären Lichtprodukte werden auch die obigen Hemmungswirkungen, sowie das von E. Baur gefundene logarithmische Verhältnis zwischen Lichtstärke und Potentialverschiebung beim Becquerel-Effekt erklärt. Hierdurch erhalten die von G. Trümpler über die Natur der primären Lichtwirkung auf Uranylsalze ausgesprochenen Anschauungen weitergreifende Sicherstellung.

6. Es wurde die bei der photochemischen Zersetzung des Uranylformiates für 1 absorbiertes Energiequantum umgesetzte Anzahl Moleküle berechnet, und $\frac{h\nu}{\varepsilon} = 0{\cdot}4$ gefunden.

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter Leitung von Herrn Prof. Dr. E. Baur im physikalisch-chemischen Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich ausgeführt. Meinem hochverehrten Lehrer möchte ich auch an dieser Stelle für sein reges Interesse und seine allezeit bereitwillige Unterstützung meinen besten Dank aussprechen.

Zürich, Februar 1917.

Lösungsgeschwindigkeit der Metalle in Säuren. III.

Geschwindigkeit der Auflösung einiger Legierungen des Zinks mit Arsen, Blei, Kadmium, Nickel, Platin und Gold.

Von

M. Centnerszwer.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 7. 7. 14.)

1. Die folgenden Versuche hatten den Zweck zu untersuchen, welchen Einfluss die gewöhnlich im Zink enthaltenen Beimengungen: Arsen, Blei und Kadmium auf dessen Lösungsgeschwindigkeit ausüben. Nachdem durch die Versuche mit Zinkkupferlegierungen nachgewiesen war[1]), dass Kupfer schon in geringen Mengen die Induktionsperiode ganz bedeutend abkürzt und die Lösungsgeschwindigkeit erhöht, war ähnliches auch in bezug auf die hier genannten Metalle zu erwarten, welche sämtlich elektronegativer sind als das Zink. Die Versuche von de la Rive[2]), Spring und van Aubel[3]) und Ericson und Palmaer[4]) machten diese Annahme fast zur Sicherheit. Um so grösser war mein Erstaunen, als die Versuche mit Zinkbleilegierungen ergaben, dass das Blei sogar bei einem ziemlich hohen Gehalt die Lösungsgeschwindigkeit des Zinks gar nicht erhöht. Und genau dasselbe liess sich auch in bezug auf Legierungen des Zinks mit Arsen und Kadmium feststellen. Daraus lässt sich schliessen, dass in den Versuchen der obengenannten Forscher, welche mit „bleihaltigem Zink" gearbeitet haben, nicht das Blei die aktivierende Wirkung ausübte sondern ein anderes Metall, — wahrscheinlich Eisen oder Kupfer.

Ganz anders verhielten sich das Nickel und die Edelmetalle: Platin und Gold. Diese Metalle zeigten schon in geringsten Mengen eine ganz bemerkenswerte aktivierende Wirkung auf das Zink. Beim

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **89**, 213 (1914).

[2]) Ann. Chim. Phys. **43**, 425 (1830).

[3]) Ann. Chim. Phys. (6) **11**, 505 (1887); Zeitschr. f. physik. Chemie **1**, 465 (1887).

[4]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **27**, 209 (1901); Zeitschr. f. physik. Chemie **39**, 1 (1902); **45**, 182 (1903); **56**, 689 (1906).

Gold und Platin genügten schon Beimengungen von 0·01%, um eine deutliche Wirkung hervorzubringen.

2. Sowohl das verwendete Zink wie auch die als Beimengungen benutzten Metalle, Arsen, Blei und Kadmium waren chemisch reine Präparate der bekannten Marke „Kahlbaum“. Nickel, Platin und Gold waren von derselben Firma bezogen, jedoch vom geringeren Reinheitsgrad. Die Legierungen waren durch Zusammenschmelzen beider Metalle in gewogenen Quantitäten hergestellt. Da der Gehalt der Legierungen nur einen sekundären Einfluss auf ihre Lösungsgeschwindigkeit ausübt[1]), so wurde von ihrer Analyse in den meisten Fällen abgesehen. Die Legierungen wurden dann in eine rechteckige eiserne Form ausgegossen, heiss gewalzt, in runde Scheiben geschnitten und an der Oberfläche mit einem scharfen Messer blank poliert.

Sämtliche Versuche wurden ohne Rühren angestellt. Die Methode der Untersuchung wie auch die Bezeichnung der gefundenen und der berechneten Werte sind dieselben, wie in den frühern Mitteilungen über diesen Gegenstand[2]).

3. Legierungen: ***Zn* + *As*.** Es wurden zwei Legierungen untersucht: die eine mit 1% *As* und die andere mit $2^1/_2$% *As*. Die 1%ige Legierung verhielt sich sowohl in $^1/_1$-norm. wie auch in $^2/_1$-norm. Salzsäure ebenso wie reines Zink (vgl. Tabellen 1—3). Die anfängliche Lösungsgeschwindigkeit ist ausserordentlich gering und die Induktionsperiode erstreckt sich sogar in $^2/_1$-norm. Salzsäure auf einige Tage. Durch kurzes Anätzen der Platten in $^5/_1$-norm. Salzsäure wird die Aktivität erhöht, jedoch ohne dass die maximale Aktivität hierbei erreicht wäre (Versuch 5 und 6).

Tabelle 1.

Auflösung einer *Zn*-*As*-Legierung mit 1% *As* in $^1/_1$-norm. *HCl* ohne Umrühren.

$\tau = 25°$. $V = 250$ ccm. $D = 2·15$ cm. $F = 3·63$ qcm.

Versuch 3.			Versuch 4.		
t	v_0	$\frac{\Delta v'}{\Delta t} \cdot 10^5$	t	v_0	$\frac{\Delta v'}{\Delta t} \cdot 10^5$
60	0·6	3	1380	8·3	2
120	1·0	2	1440	8·9	3
180	1·3	1	1500	10·0	5
240	1·5	1	1560	11·0	5
300	1·9	2	1620	12·0	5
360	2·1	1	—	—	—

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **89**, 222 (1914).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **87**, 712, 714 (1914).

Tabelle 2.

Auflösung geätzter Platten aus einer *Zn-As*-Legierung mit 1°/₀ *As* in ¹/₁-norm. *HCl* ohne Umrühren.

Die Platten vor dem Versuch 5 Min. in ⁵/₁-norm. *HCl* geätzt.

$\tau = 25^{\circ}$. $V = 250$ ccm. $D = 2{\cdot}15$ cm. $F = 3{\cdot}63$ qcm.

Versuch 5a.			Versuch 6b.		
t	v_0	$\frac{\Delta v'}{\Delta t} \cdot 10^3$	t	v_0	$\frac{\Delta v'}{\Delta t} \cdot 10^3$
60	13·3	61	60	24·4	112
120	20·3	32	110	55·4	142
205	31·4	36	195	100·9	167
265	41·3	45	255	144·5	200
325	53·2	55	315	196·3	238
385	66·3	60	375	242·3	234

Tabelle 3.

Auflösung einer *Zn-As*-Legierung mit 1°/₀ *As* in ²/₁-norm. *HCl* ohne Umrühren.

$\tau = 25^{\circ}$. $V = 250$ ccm. $D = 2{\cdot}15$ cm. $F = 3{\cdot}63$ qcm.

Versuch 7a.			Versuch 8b.		
t	v_0	$\frac{\Delta v'}{\Delta t} \cdot 10^3$	t	v_0	$\frac{\Delta v'}{\Delta t} \cdot 10^3$
60	1·8	8·3	60	1·8	8
120	3·1	6·0	120	2·8	5
180	4·3	5	180	3·5	3
240	5·6	6	240	4·0	2
300	6·9	6	300	4·4	2
360	8·0	5	360	4·7	1
420	9·7	8	420	5·0	1
1410	442·5	120	1400	41·5	10

Die 2·5°/₀ige Arsenlegierung erweist sich aktiver, aber die Induktionsperiode dauert immerhin einige Stunden (Tabelle 4 und 5) und steigt nur langsam an, im Gegensatze zum Kupfer, Nickel, Platin und andern stark aktivierenden Metallen, wo die Lösungsgeschwindigkeit während der Induktionsperiode sehr scharf ansteigt (vgl. Fig. 1 und 3).

Die Platten, welche aus der 1°/₀igen Legierung geschnitten waren, wurden in allen Versuchen sehr unregelmässig angegriffen, während die Oberfläche der Platten aus der 2·5°/₀igen Legierung nach dem Lösungsvorgang ein sehr gleichmässiges Aussehen hatte.

Wir dürfen aus diesen Versuchen wohl mit Sicherheit schliessen, dass Arsen, als Verunreinigung des Zinks, die Lösungsgeschwindigkeit des Zinks nicht wesentlich beeinflussen kann. Da nun das Arsen bekanntlich ein stark elektronegatives Element darstellt,

Tabelle 4.

Auflösung einer *Zn-As*-Legierung mit 2·5 % *As* in ²/₁-norm. *HCl* ohne Umrühren.

$\tau = 25°$. $V = 250$ ccm. $D = 2·15$ cm. $F = 3·629$ qcm.

Versuch 11a.			Versuch 12b.		
t	v_0	$\frac{\Delta v'}{\Delta t} \cdot 10^3$	t	v_0	$\frac{\Delta v'}{\Delta t} \cdot 10^3$
120	0·7	2	120	2·3	5
180	4·0	15	180	11·3	41
300	92·7	204	240	109	448
330	282	1740	290	520	2260
360	710	3930	300	689	4650
375	974	4845	320	1011	4440

Tabelle 5.

Auflösung einer *Zn-As*-Legierung mit 2·5 % *As* in ²/₁-norm. *HCl* ohne Umrühren.

$\tau = 25°$. $V = 250$ ccm. $D = 2·15$ cm. $F = 3·629$ qcm.

Versuch 13a.			Versuch 14b.		
t	v_0	$\frac{\Delta v'}{\Delta t} \cdot 10^3$	t	v_0	$\frac{\Delta v'}{\Delta t} \cdot 10^3$
20	6·0	83	20	4·2	58
40	26·1	277	40	17·3	181
60	92·1	910	60	83·3	910
80	305	2940	80	265	2510
100	716	5660	100	698	5960
110	988	7500	110	989	8010

welches in seinen Eigenschaften den Metalloiden nahe steht, bildet dieses sein Verhalten immerhin eine bemerkenswerte Ausnahme von der Theorie der Lokalelemente, nach welcher sich erwarten lässt, dass die Lösungsgeschwindigkeit parallel mit der elektromotorischen Kraft des Elements:

Zn-Säure-Fremdmetall

wachsen sollte[1]).

4. Legierungen: ***Zn + Pb***. Zwei Legierungen wurden untersucht: eine Legierung mit 0·1 % Blei und eine Legierung mit 0·5 % Blei. Höhere Konzentrationen kamen nicht in Betracht, weil die Löslichkeit von Blei in flüssigem Zink nur eine geringe ist[2]). Auch in der ½ %igen Legierung liess sich nach dem Ätzen der Platten das Vorhandensein kleiner erstarrter Tröpfchen deutlich beobachten. Damit waren die Be-

---

[1]) Ericson-Aurén u. Palmaer, Zeitschr. f. physik. Chemie **39**, 1 (1902).

[2]) Nach Spring und Romanoff beträgt die Löslichkeit des Bleis im flüssigen Zink beim Schmelzpunkt des letzteren nur 1·5 % [Zeitschr. f. anorg. Chemie **13**, 29 (1896)].

dingungen für die Bildung der Lokalelemente von vornherein gegeben. Trotzdem war die Lösungsgeschwindigkeit beider Legierungen sowohl in $^1/_1$-norm. Salzsäure wie in $^2/_1$-norm. Salzsäure ganz minimal. Ja, man kann aus den Tabellen 6—10 sogar schliessen, dass durch Zusatz von Blei die Passivität des Zinks noch erhöht wird.

Tabelle 6.

Auflösung einer *Zn-Pb*-Legierung mit 0·1 % *Pb* in $^1/_1$-norm. *HCl* ohne Umrühren.

$\tau = 25^0$. $V = 250$ ccm. $D = 2{\cdot}15$ cm. $F = 3{\cdot}63$ qcm.

Versuch 17a.			Versuch 18b.		
t	v_0	$\frac{\Delta v'}{\Delta t}\cdot 10^3$	t	v_0	$\frac{\Delta v'}{\Delta t}\cdot 10^3$
60	1·6	7	60	1·2	6
120	2·2	3	120	1·3	0·5
180	2·7	3	180	1·4	0·5
240	3·0	1	—	—	—
300	3·8	4	300	1·7	0·7

Tabelle 7.

Auflösung einer *Zn-Pb*-Legierung mit 0·1 % *Pb* in $^2/_1$-norm. *HCl* ohne Umrühren.

$\tau = 25^0$. $V = 250$ ccm. $D = 2{\cdot}15$ cm. $F = 3{\cdot}63$ qcm.

Versuch 19a.			Versuch 20b.		
t	v_0	$\frac{\Delta v'}{\Delta t}\cdot 10^3$	t	v_0	$\frac{\Delta v'}{\Delta t}\cdot 10^3$
60	1·6	7	60	1·3	6
120	2·6	5	120	2·0	3
180	3·1	3	180	2·3	1
240	3·7	3	240	2·7	2
300	4·6	4	300	3·3	3
405	5·9	3	405	4·0	2

Tabelle 8.

Auflösung einer *Zn-Pb*-Legierung mit 0·1 % *Pb* in $^2/_1$-norm. *HCl*.

Die Platten wurden vor dem Versuch mit $^5/_1$-norm. *HCl* geätzt: bis zur Ausscheidung von $\cong$ 200 ccm H_2.

$\tau = 25^0$. $V = 250$ ccm. $D = 2{\cdot}15$ cm. $F = 3{\cdot}63$ qcm.

Versuch 21a.			Versuch 22b.		
t	v_0	$\frac{\Delta v'}{\Delta t}\cdot 10^3$	t	v_0	$\frac{\Delta v'}{\Delta t}\cdot 10^3$
60	2·8	13	60	2·5	11
120	5·5	12	120	4·6	10
180	8·6	14	180	6·2	7
240	13·8	24	240	9·9	17
300	21·4	35	300	15·0	23
360	29·6	38	360	20·9	27

Tabelle 9.

Auflösung einer *Zn-Pb*-Legierung mit 0·5 % *Pb* in $^1/_1$-norm. *HCl*.

$\tau = 25^\circ$. $V = 250$ ccm. $D = 2{\cdot}10$ cm. $F = 3{\cdot}467$ qcm.

Versuch 25a.			Versuch 26b.		
t	v_0	$\frac{\Delta v'}{\Delta t}\cdot 10^3$	t	v_0	$\frac{\Delta v'}{\Delta t}\cdot 10^3$
50	2·5	14	50	2·5	14
110	2·9	2	110	3·0	2
170	4·3	7	170	4·4	7
230	5·7	7	230	6·2	9
290	6·2	2	290	6·8	3
350	6·7	2	350	7·6	4
410	7·6	4	410	9·1	7
1370	15·5	2·4	1370	16·6	2·3

Tabelle 10.

Auflösung einer *Zn-Pb*-Legierung mit 0·5 % *Pb* in $^2/_1$-norm. *HCl*.

$\tau = 25^\circ$. $V = 250$ ccm. $D = 2{\cdot}10$ cm. $F = 3{\cdot}47$ qcm.

Versuch 23a.			Versuch 24b.		
t	v_0	$\frac{\Delta v'}{\Delta t}\cdot 10^3$	t	v_0	$\frac{\Delta v'}{\Delta t}\cdot 10^3$
40	0·8	6	40	1·0	7
100	1·3	2	100	1·9	5
160	1·9	3	160	3·1	6
220	2·3	2	220	4·1	5
280	2·5	1	280	5·1	5
400	2·8	1	400	7·8	6

Das geht deutlich aus den Versuchen 21 und 22 hervor, in welchen die Platten vor dem Versuch mit $^5/_1$-norm. Salzsäure bis zur Ausscheidung von ca. 200 ccm Wasserstoff geätzt wurden. Platten aus reinem Zink erreichten nach einer derartigen Vorbehandlung in $^2/_1$-norm. Salzsäure eine konstante Lösungsgeschwindigkeit von ca. 0·3 ccm pro Minute; die 0·1%ige Bleilegierung hingegen gab nur eine Geschwindigkeit von 0·01 ccm; ausserdem bewies das Anwachsen der Lösungsgeschwindigkeit, dass die Induktion noch nicht überwunden war.

Der Habitus der Platten nach dem Lösungsvorgang zeigte ein sehr unregelmässiges Bild: ein grosser Teil der Oberfläche war gar nicht angegriffen. Der geätzte Teil der Oberfläche war aber nicht eben, sondern zeigte Vertiefungen, welche besonders bei den vor dem Versuch geätzten Platten deutlich zum Vorschein kamen.

Da die Passivität der Zink-Bleilegierungen recht auffallend erschien

und zu den vorhandenen Literaturangaben wie auch insbesondere zur Theorie der Lokalströme im schroffen Widerspruch stand, so war es wünschenswert, das Resultat der Lösungsversuche durch andere Experimente zu bestätigen. Die Bestätigung ist in zweierlei Weise erbracht worden.

Es ist bekannt, dass das passive Zink sich in verdünnter Schwefelsäure leicht löst, wenn es mit einem Platindraht berührt wird, wobei der Wasserstoff am Platin erscheint. Diese von Ostwald[1]) als chemische Fernwirkung bezeichnete Erscheinung lässt sich bei Berührung des Zinks mit allen denjenigen Metallen beobachten, welche edler sind als Zink. Nur Blei bildet in dieser Hinsicht eine Ausnahme. Berührt man ein Stückchen chemisch reines Zink mit einer Bleistange („Kahlbaum"), so beobachtet man keine Wasserstoffentwicklung.

Die andere Erscheinung, welche mit der Theorie der Lokalelemente im Widerspruch steht, ist die Wirkung der Bleisalze auf die Lösungsgeschwindigkeit des Zinks in Salzsäure. Die Salze der Metalle, welche in der Spannungsreihe unter dem Zink stehen, wie Nickel, Kobalt, Kupfer, Platin u. a., üben meist einen katalytischen Einfluss auf die Lösungsgeschwindigkeit des Zinks aus[2]): sobald das negativere Metall auf der Zinkoberfläche niedergeschlagen wird, werden Lokalelemente gebildet, und es findet eine stürmische Gasentwicklung statt. Bleisalze üben diese Wirkung nicht aus. Ich habe eine gesättigte Lösung von Bleichlorid in $^1/_1$-norm. Salzsäure auf eine Zinkplatte von 1·88 cm Durchmesser wirken lassen. Die Oberfläche des Zinks wurde hierbei mit einem schwammigen schwarzen Niederschlag von Blei bedeckt, aber eine Vergrösserung der Lösungsgeschwindigkeit des Zinks liess sich hierbei nicht beobachten: nach 7 Stunden betrug die Menge des entwickelten Wasserstoffgases kaum 6 ccm!

Aus allen diesen Versuchen darf man schliessen, dass reines Blei keinen Einfluss auf die Lösungsgeschwindigkeit des Zinks ausübt.

5. Legierungen: ***Zn + Cd***. Zu einem ähnlichen Schluss be-

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **9**, 540 (1892).

[2]) Millon, Pogg. Ann. **66**, 449 (1845); Compt. rend. **21**, 37 (1845); Barreswil, Compt. rend. **21**, 292 (1845); Gourdon, Compt. rend. **76**, 1250 (1873); Gladstone u. Fribe, Ber. d. d. chem. Ges. **5**, 299, 814 (1872); **6**, 200, 974 (1873); **10**, 909 (1877); Proc. Roy. Soc. **20**, 218 (1872); Phil. Mag. **45**, 73 (1872); Snyders, Ber. d. d. chem. Ges. **11**, 936 (1878); Selmi, Ber. d. d. chem. Ges. **12**, 138 (1879); **13**, 206 (1880); **14**, 2295 (1881); Ball, Chem. News **74**, 303 (1896); Journ. Chem. Soc. **71**, 641 (1897); Gmelin-Kraut, Lehrb. d. Chemie **4**, I, S. 11, 7. Aufl. 1911.

rechtigen auch die Versuche mit Zink—Kadmiumlegierungen, von denen ich hier einen als Beispiel anführe (Tabelle 11).

Tabelle 11.

Auflösung einer *Zn-Cd*-Legierung mit 1 % *Cd* in $^{2}/_{1}$-norm. *HCl* ohne Umrühren. Die Versuchsscheibe herausgeschnitten aus einer gewalzten Platte.

$\tau = 25°$. $V = 250$ ccm. $D = 2{\cdot}40$ cm. $F = 3{\cdot}522$ qcm.

Versuch 69.

t	v_0	$\frac{\Delta v'}{\Delta t}\cdot 10^3$
40	2·4	17
130	3·3	3
190	4·1	4
220	4·4	3
1390	52·4	12

Eine Legierung mit 1% *Cd* gab in $^{2}/_{1}$-norm. Salzsäure nach 24stündiger Einwirkung kaum eine Lösungsgeschwindigkeit von 0·012 ccm. Das ist noch weniger als man bei reinem Zink unter sonst gleichen Umständen findet. Da nun Zink und Kadmium im festen Zustand nicht mischbar sind[1]), so bestand unsre Legierung aus dem Eutektikum mit überschüssigen Zinkkristallen. Die Überspannung des Kadmiums ist noch kleiner als diejenige des Bleis[2]). Wir haben also auch in diesem Fall eine ausgesprochene Ausnahme von der Theorie der Lokalelemente.

6. Legierungen: ***Zn + Ni.*** Schon Tarle[3]) hat bei der Prüfung der Theorie von Ericson und Palmaer gefunden, dass Nickel analog dem Platin die Lösungsgeschwindigkeit des Zinks bedeutend beschleunigt. Er arbeitete mit Spiralen, welche in den Zinkzylinder eingeschraubt wurden. Anderseits war auch bekannt, dass Nickelsalze, in geringer Menge der Säure hinzugefügt, die Geschwindigkeit der Auflösung „katalytisch" stark vergrössern[4]), und zwar infolge derselben Ursache: der Abscheidung metallischen Nickels auf dem Zink. Es war daher wahrscheinlich, dass das Nickel auch in Form von Legierungen einen ähnlichen Einfluss ausüben wird. Der Versuch hat diese Voraussetzung vollständig bestätigt.

Zur Verwendung kam eine Zinklegierung, welche 0·5 % *Ni* enthalten hat. Sie wurde sowohl in Salzsäure wie auch in Schwefelsäure ver-

[1]) R. Schenck, Physikalische Chemie der Metalle, S. 42. Halle a. S. 1909.
[2]) Caspari, Zeitschr. f. physik. Chemie **30**, 93 (1899).
[3]) Dissertation, Leipzig. 1912. S. 40.
[4]) Zitat, vgl. S. 8.

schiedener Konzentrationen untersucht. Die Resultate sind denen ganz ähnlich, welche mit Zink-Kupferlegierungen erhalten wurden[1]). Die erhaltenen Zahlen sind in den Tabellen 12—17 angegeben und durch die Fig. 1 veranschaulicht. Die Geschwindigkeitskurven haben denselben Habitus wie die Lösungskurven der Legierungen von Zink mit Kupfer[2]).

Tabelle 12.

Auflösung einer *Zn-Ni*-Legierung mit 0·5% *Ni* in $^1/_2$-norm. *HCl* ohne Umrühren.

$\tau = 25^\circ$. $V = 250$ ccm. $D = 1{\cdot}88$ cm. $F = 2{\cdot}775$ qcm.

	Versuch 52a.			Versuch 53b.		
t	v_0	$\frac{\Delta v'}{\Delta t}\cdot 10^3$	K	v_0	$\frac{\Delta v'}{\Delta t}\cdot 10^3$	K
20	9·0	162	—	4	72	—
40	63	973	—	26	396	—
60	156	1675	—	84	1045	—
80	255	1785	—	156	1298	—
100	345	1622	(4130)	239	1496	—
120	423	1405	4000	318	1425	3570
140	492	1245	3900	389	1280	3500
160	556	1154	3848	455	1190	3462
180	623	1207	3912	521	1190	3510
190	653	1081	3918	553	1154	3538
		Mittel:	3915		Mittel:	3516

Tabelle 13.

Auflösung einer *Zn-Ni*-Legierung mit 0·5% *Ni* in $^1/_2$-norm. *HCl* ohne Umrühren. Platten vor dem Versuch in $^2/_1$-norm. *HCl* geätzt.

$\tau = 25^\circ$. $V = 250$ ccm. $D = 1{\cdot}88$ cm. $F = 2{\cdot}775$ qcm.

	Versuch 50a.			Versuch 51b.		
t	v_0	$\frac{\Delta v'}{\Delta t}\cdot 10^3$	K	v_0	$\frac{\Delta v'}{\Delta t}\cdot 10^3$	K
20	97	1750	3565	97	1750	3565
40	190	1676	3678	191	1694	3695
60	266	1370	3540	274	1495	3663
80	325	1063	3330	343	1243	3540
100	377	937	3165	403	1080	3470
120	424	846	3030	459	1009	3340
140	473	883	2970	517	1045	3320
160	523	900	2945	574	1026	3325
180	580	1027	3000	634	1081	3375
200	636	1009	3050	688	973	3410
220	688	937	3100	739	919	3440
		Mittel:	3398		Mittel:	3468

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 89, 216 (1914).
[2]) Ebenda S. 224.

Tabelle 14.

Auflösung einer *Zn-Ni*-Legierung mit 0·5% *Ni* in $^1/_1$-norm. *HCl* ohne Umrühren. Platten gewalzt.

$\tau = 25°$. $V = 250$ ccm. $D = 1·88$ cm. $F = 2·775$ qcm.

	Versuch 56a.			Versuch 57b.		
t	v_0	$\frac{\Delta v'}{\Delta t} \cdot 10^3$	K	v_0	$\frac{\Delta v'}{\Delta t} \cdot 10^3$	K
10	2	72	—	4	144	—
20	23	757	—	175	6160	—
30	212	6820	—	420	8840	—
40	428	7780	—	618	7140	(8790)
50	594	5980	(7320)	772	5560	(8080)
60	732	4970	(6920)	905	4795	(7680)
70	852	4325	6630	1020	4145	7340
80	961	3924	6430	1128	3895	7130
90	1056	3423	6210	1215	3138	6840
		Mittel:	6420		Mittel:	7100

Tabelle 15.

Auflösung einer *Zn-Ni*-Legierung mit 0·5% *Ni* in $^1/_1$-norm. H_2SO_4 ohne Umrühren.

$\tau = 25°$. $V = 250$ ccm. $D = 1·88$ cm. $F = 2·775$ qcm.

	Versuch 58a.				Versuch 59b.		
t	v_0	$\frac{\Delta v'}{\Delta t} \cdot 10^3$	K	t	v_0	$\frac{\Delta v'}{\Delta t} \cdot 10^3$	K
10	125	4505	—	10	156	5621	—
20	276	5440	—	20	331	6304	—
30	391	4146	(4720)	30	459	4612	(5360)
40	485	3390	(4380)	40	574	4143	(5230)
50	564	2847	4070	50	674	3605	5030
60	645	2919	3980	60	770	3036	4940
70	724	2847	3950	70	862	2909	4890
80	798	2668	3900	75	906	3182	4865
90	868	2523	3860	—	—	—	—
95	902	2450	3840	—	—	—	—
		Mittel:	3933			Mittel:	4931

Wir sehen zunächst ein steiles Ansteigen der Lösungsgeschwindigkeit während der Induktionsperiode. Nach Ablauf der Induktion fällt die Kurve zunächst rasch ab, später folgt sie dem Gesetz von Boguski. Die Dauer der Induktionsperiode ist nur wenig grösser als bei den Legierungen mit Kupfer von demselben Gehalt.

Die Auflösung der Platten findet sehr regelmässig statt: man erhält nach dem Versuch eine vollkommen glatte Oberfläche, welche mit einem dunkelblauen Niederschlag gleichmässig bedeckt ist.

Tabelle 16.

Auflösung einer *Zn-Ni*-Legierung mit 0·5 % *Ni* in $^1/_2$-norm. H_2SO_4 ohne Umrühren.

$\tau = 25°$. $V = 250$ ccm. $D = 1·88$ cm. $F = 2·775$ qcm.

	Versuch 67a.			Versuch 68b.		
t	v_0	$\frac{\Delta v'}{\Delta t} \cdot 10^3$	K	v_0	$\frac{\Delta v'}{\Delta t} \cdot 10^3$	K
10	8	288	—	9	324	—
20	43	1261	—	49	1442	—
30	87	1586	—	94	1622	—
40	132	1622	—	139	1622	—
50	178	1658	(3740)	184	1622	(3675)
60	223	1622	(3770)	227	1550	(3650)
70	261	1373	3610	263	1298	3490
80	298	1334	3535	297	1225	3375
90	334	1298	3500	329	1154	3295
100	369	1261	3480	359	1081	3205
110	399	1081	3410	388	1045	3170
120	430	1116	3380	417	1045	3140
130	459	1045	3350	443	937	3090
		Mittel:	3470		Mittel:	3252

Tabelle 17.

Auflösung einer *Zn-Ni*-Legierung mit 0·5 % *Ni* in $^1/_2$-norm. H_2SO_4 ohne Umrühren.
Fortsetzung der Versuche 67 und 68 mit frischer Säure.

$\tau = 25°$. $V = 250$ ccm. $D = 1·88$ cm. $F = 2·775$ qcm.

	Versuch 67a.			Versuch 68b.		
t	v_0	$\frac{\Delta v'}{\Delta t} \cdot 10^3$	K	v_0	$\frac{\Delta v'}{\Delta t} \cdot 10^3$	K
10	47	1695	3440	44	1586	3210
20	93	1659	3465	88	1586	3265
30	139	1659	3510	132	1586	3330
40	184	1623	3550	172	1443	3315
50	224	1442	3520	211	1406	3295
60	263	1406	3500	246	1262	3250
70	298	1261	3450	280	1226	3215
80	330	1154	3390	311	1118	3165
90	361	1118	3340	342	1118	3140
100	392	1118	3310	370	1010	3095
110	422	1081	3290	397	974	3060
120	450	1010	3260	424	974	3030
130	477	974	3230	449	902	3000
140	504	974	3215	475	938	2985
150	528	866	3185	501	938	2980
		Mittel:	3380		Mittel:	3160

Im Sinne der Theorie der Lokalelemente werden wir annehmen, dass die rasche Zunahme der Lösungsgeschwindigkeit durch die Vergrösserung der Kathodenfläche der Lokalelemente bedingt wird, welche

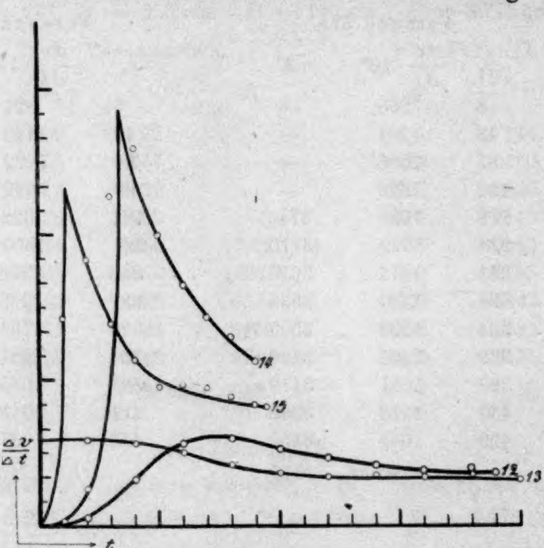


Fig. 1. Lösungsgeschwindigkeit der *Zn-Ni*-Legierung mit 0·5 % *Ni*:
Nr. 12: in $^1/_2$-norm. *HCl*. Nr. 14: in $^1/_1$-norm. *HCl*.
Nr. 13: in $^1/_2$-norm. *HCl* (aktive Platte). Nr. 15: in $^1/_1$-norm. H_2SO_4.

infolge der allmählichen Herauslösung des Zinks aus der oberflächlichen Schicht stattfindet. Gleichzeitig wird aber die Oberfläche des Zinks ver-

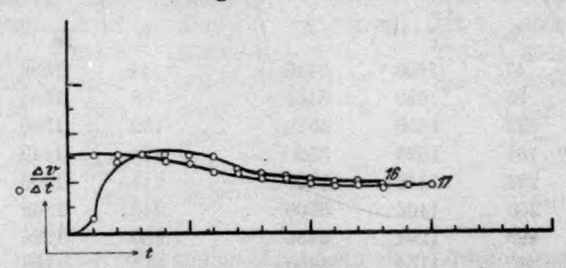


Fig. 2. Lösungsgeschwindigkeit der *Zn-Ni*-Legierung mit 0·5 % *Ni*.
Nr. 16: in $^1/_2$-norm. H_2SO_4. Nr. 17: in $^1/_2$-norm. H_2SO_4 (aktive Platte).

kleinert. Ist die gesamte Kathodenfläche der Gesamtfläche der Anoden gleich geworden, so ist dadurch die maximale Lösungsgeschwindigkeit erreicht. Durch den nachfolgenden Lösungsvorgang wächst die Nickelschicht in ihrer Ausdehnung und bedeckt schliesslich die ganze Oberfläche der Legierung. Dadurc wird die Diffusion frischerh Säure

zum Metall verlangsamt, und die Lösungsgeschwindigkeit nimmt infolgedessen rasch ab. Daher nehmen auch die Geschwindigkeitskonstanten in diesem Stadium der Reaktion ab. Wird endlich ein stationärer Zustand erreicht (d. h. wenn der Niederschlag des Nickels auf der Oberfläche des zu lösenden Metalls eine gewisse Dicke erreicht hat), so nähern sich auch die Konstanten einem Grenzwert.

Werden aber die Platten vor dem Versuch geätzt (Tabelle 13 u. 17), so fällt die Induktion fort und die Geschwindigkeitskonstanten zeigen einen etwas abnehmenden Gang, welcher für alle Versuche, in denen die Flüssigkeit nicht gerührt wird, charakteristisch ist. In diesem Punkte haben wir also eine völlige Analogie mit dem Verhalten reiner Metalle in Säuren[1]).

Weiter lehren uns noch die Tabellen, dass die Konstanten von der Konzentration der Säure abhängig sind. In $^1/_1$-norm. Salzsäure hat die Konstante fast den doppelten Wert wie in $^1/_2$-norm. Salzsäure, während in der Schwefelsäure der Einfluss der Säurekonzentration viel weniger hervortritt. Die Lösungsgeschwindigkeit ist also in der Schwefelsäure der Konzentration fast proportional, während sie in Salzsäure stärker zunimmt, als die Konzentration. In diesem Punkte stimmen also meine Resultate mit denjenigen Folgerungen, zu welchen Ericson-Aurén in seiner Untersuchung des unreinen Zinks gelangt ist[2]). Und weiter stimmen unsere Versuche auch in dem auffallenden Umstand überein, dass — bei gleichem Dissociationsgrad — die Schwefelsäure das Metall schneller auflöst als Salzsäure.

7. Legierungen: ***Zn* + *Pt*.** Ähnliche Verhältnisse wurden auch bei Legierungen des Zinks mit Platin gefunden. Zur Untersuchung gelangten nur sehr verdünnte Legierungen, nämlich eine Legierung mit 0·1 % Platin und eine mit 0·01 % Platin. Die Induktionsperiode ist in beiden Fällen recht lang: sie dauert länger als bei der Auflösung der Zink-Nickellegierungen. Die Konstanten stimmen untereinander ganz gut überein und sind weniger abhängig von der Anfangskonzentration der Säure. Die Resultate sind in den Tabellen 18—22 angegeben (vgl. auch Fig. 3).

Besonders bemerkenswert sind die Resultate, welche mit der 0·01 %-igen Legierung erhalten wurden; es zeigt sich, dass schon diese geringe Menge Platin, welche an der Grenze der analytischen Nachweisbarkeit steht, genügt, um das Zink im ganz bedeutendem Grade zu aktivieren. Denn reines Zink löst sich in $^1/_1$-norm. Schwefelsäure

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **87**, 720 (1914).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **39**, 1 (1901); **45**, 184 (1903).

praktisch gar nicht auf[1]), und in $^{1}/_{1}$-norm. Salzsäure geht die Auflösung in kaum messbarer Menge von statten[2]). Es genügt aber schon ein Zusatz von 0·01 % Platin, um das Bild total zu verändern: schon nach Verlauf einiger Stunden wird die maximale Lösungsgeschwindigkeit erreicht, worauf der Lösungsprozess in normaler Weise vor sich geht. Der Angriff der Säure findet anfangs nur unregelmässig statt, später wird die ganze Oberfläche gleichmässig angegriffen; zum Schluss der Versuche waren die Platten fast völlig aufgelöst (wodurch der Wert der Konstanten in den Tabellen 21 und 22 etwas erniedrigt wurde).

Tabelle 18.

Auflösung einer *Zn-Pt*-Legierung mit 0·1 % *Pt* in $^{1}/_{1}$-norm. *HCl* ohne Umrühren. Platten heiss gewalzt.

$\tau = 25°$. $V = 250$ ccm. $D = 1·94$ cm. $F = 2·952$ qcm.

	Versuch 77a.			Versuch 78b.		
t	v_0	$\frac{\Delta v'}{\Delta t} \cdot 10^3$	K	v_0	$\frac{\Delta v'}{\Delta t} \cdot 10^3$	K
10	0·4	14	—	0·5	17	—
20	3	88	—	1·9	44	—
30	11	271	—	2	3	—
40	35	812	—	4	63	—
50	82	1590	—	8	135	—
60	169	2950	—	22	442	—
70	316	4650	—	53	1050	—
80	492	5560	—	111	1965	—
90	662	5380	7250	213	3230	—
100	814	4810	7120	353	4430	—
110	956	4490	7090	534	5720	—
120	1070	3610	6840	691	4960	6790
130	—	—	—	838	4650	6820
		Mittel:	7075		Mittel:	6805

8. Legierung: $Zn + Au$. Auch Gold übt schon in geringer Menge einen ähnlichen Einfluss wie Platin aus. Zusatz von 0·01 % Gold genügt, um das Zink deutlich zu aktivieren (Tabelle 23). In unseren Versuchen mit $^{2}/_{1}$-norm. Salzsäure ist die Lösungsgeschwindigkeit schon nach 200 Minuten auf 4 ccm Wasserstoff pro Minute angestiegen, während in einem analogen Versuch mit reinem Zink die Lösungsgeschwindigkeit nach 24 Stunden kaum 0·3 ccm betrug[3]). Man

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 87, 716 (1914).
[2]) Ebenda S. 717.
[3]) Ebenda S. 718.

Tabelle 19.

Auflösung einer *Zn-Pt*-Legierung mit 0·1 % *Pt* in $^1/_2$-norm. *HCl* ohne Umrühren. Die Platten wurden vor dem Versuch in $^1/_1$-norm. *HCl* geätzt bis zur Ausscheidung von ca. 300 ccm Wasserstoff (40 Min.).

$\tau = 25°$. $V = 250$ ccm. $D = 1·94$. $F = 2·952$ qcm.

	Versuch 79a.			Versuch 80b.		
t	v_0	$\frac{\Delta v'}{\Delta t} \cdot 10^3$	K	v_0	$\frac{\Delta v'}{\Delta t} \cdot 10^3$	K
10	10	340	—	10	340	—
20	22	406	—	20	340	—
30	37	508	—	34	442	—
40	56	644	—	50	506	—
50	77	711	—	71	711	—
60	102	846	—	95	812	—
70	130	948	—	122	914	—
80	163	1120	—	151	982	—
90	197	1150	—	183	1080	—
100	234	1250	—	220	1250	—
110	273	1320	—	257	1250	—
120	319	1560	—	299	1420	—
130	376	1930	—	347	1630	—
140	431	1860	5220	393	1560	4215
150	486	1860	5380	440	1590	4380
160	537	1730	5400	487	1590	4505
170	583	1560	5350	532	1520	4575
180	626	1460	5300	578	1560	4690
		Mittel:	5330		Mittel:	4470

Tabelle 20.

Auflösung einer *Zn-Pt*-Legierung mit 0·1 % *Pt* in $^1/_1$-norm. H_2SO_4 ohne Umrühren. Die Platten wurden vor dem Versuch in $^1/_1$-norm. *HCl* bis zur Ausscheidung von ca. 200 ccm Wasserstoff geätzt.

$\tau = 25°$. $V = 250$ ccm. $D = 1·94$ cm. $F = 2·952$ qcm.

	Versuch 81a.			Versuch 82b.		
t	v_0	$\frac{\Delta v'}{\Delta t} \cdot 10^3$	K	v_0	$\frac{\Delta v'}{\Delta t} \cdot 10^3$	K
10	19	643	—	18	610	—
20	68	1660	—	67	1660	—
30	155	2950	—	156	3015	—
40	279	4200	—	283	4300	—
50	383	3520	3975	387	3520	4020
60	485	3450	4040	489	3450	4050
70	572	2950	3900	580	3080	3975
80	661	3015	3890	670	3050	3960
		Mittel:	3950		Mittel:	4000

Tabelle 21.

Auflösung einer *Zn-Pt*-Legierung mit 0·01 % *Pt* in $^1/_1$-norm. *HCl* ohne Umrühren. Die Platten wurden vor dem Versuch in $^1/_1$-norm. *HCl* bis zur Ausscheidung von 100 ccm Wasserstoff geätzt (ca. 3 Stunden).

$\tau = 25^{\circ}$. $V = 250$ ccm. $D = 2{\cdot}10$ cm. $F = 3{\cdot}493$ qcm.

	Versuch 83a.			Versuch 84b.		
t	v_0	$\frac{\Delta v'}{\Delta t} \cdot 10^3$	K	v_0	$\frac{\Delta v'}{\Delta t} \cdot 10^3$	K
10	29	830	—	30	758	—
20	57	801	—	58	801	—
30	89	916	—	87	830	—
40	125	1030	—	122	1000	—
50	169	1260	—	160	1090	—
60	216	1350	—	203	1230	—
70	264	1370	—	248	1290	—
80	315	1460	—	296	1370	—
90	367	1490	—	347	1460	—
100	408	1170	1366	402	1570	—
110	441	944	1237	452	1430	1680
120	472	887	1175	501	1400	1680
130	—	—	—	545	1260	1644
		Mittel:	1260		Mittel:	1670

Tabelle 22.

Auflösung einer *Zn-Pt*-Legierung mit 0·01 % *Pt* in $^1/_1$-norm. H_2SO_4 ohne Umrühren. Beide Platten wurden vor dem Versuch in $^1/_1$-norm. H_2SO_4 bis zur Ausscheidung von 100 ccm H_2 geätzt; die erste Platte wurde bedeutend schneller aktiviert als die zweite.

$\tau = 25^{\circ}$. $V = 250$ ccm. $D = 2{\cdot}10$ cm. $F = 3{\cdot}493$ qcm.

	Versuch 85a.			Versuch 86b.		
t	v_0	$\frac{\Delta v'}{\Delta t} \cdot 10^3$	K	v_0	$\frac{\Delta v'}{\Delta t} \cdot 10^3$	K
10	22	629	—	23	659	—
20	66	1260	—	68	1290	—
30	115	1400	—	133	1860	—
40	181	1890	—	220	2490	—
50	268	2490	—	328	3090	—
60	359	2600	—	425	2775	3212
70	446	2490	2900	521	2745	3258
		Mittel:	2200		Mittel:	3235

sieht daraus, welchen grossen Einfluss schon die geringsten Spuren der edleren Metalle auf die Auflösung des Zinks ausüben. Man kann mit einer grossen Wahrscheinlichkeit annehmen, dass wenn

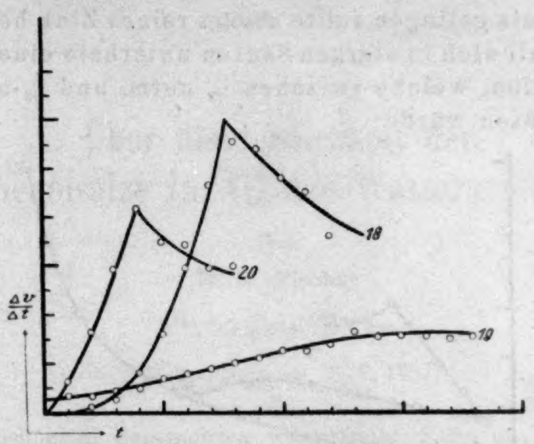


Fig. 3. Lösungsgeschwindigkeit der *Zn-Pt*-Legierung mit 0·1 % *Pt*:
Nr. 18: in $^1/_1$-norm. *HCl*. Nr. 19: in $^1/_2$-norm. *HCl* (geätzt).
Nr. 20: in $^1/_1$-norm. H_2SO_4 (geätzt).

Tabelle 23.

Auflösung einer *Zn-Au*-Legierung mit 0·01 % *Au* in $^2/_1$-norm. *HCl* ohne Umrühren. Die Platten wurden heiss gewalzt und an der ebenen Oberfläche glatt abgeschliffen.

$\tau = 25°$. $V = 250$ ccm. $D = 2·13$ cm. $F = 3·563$ qcm.

	Versuch 89a.		Versuch 90b.	
t	v_0	$\frac{\Delta v'}{\Delta t} \cdot 10^3$	v_0	$\frac{\Delta v'}{\Delta t} \cdot 10^3$
10	1	28	1	28
20	2	28	2	28
30	3	28	3	28
40	4	28	4	28
50	6	56	6	56
60	11	140	9	84
70	18	196	16	196
80	29	309	26	281
90	47	505	43	476
100	69	618	66	645
110	99	842	92	730
120	131	898	124	898
130	169	1065	162	1065
140	214	1260	211	1395
150	266	1460	266	1540
160	324	1630	330	1795
170	402	2190	418	2470
180	484	2300	522	2920
190	590	2975	672	4205
200	741	4240	880	5830

es uns jemals gelingen sollte **absolut** reines Zink herzustellen, dieses Metall sich in starken Säuren unterhalb einer gewissen Konzentration, welche zwischen $^1/_1$-norm. und $^1/_2$-norm. liegt, gar nicht lösen würde.



Fig. 4. Lösungsgeschwindigkeit der Legierungen von *Zn* mit *Au*.

Nr. 21: *Zn* + 0·01 % *Pt* in $^1/_1$-norm. *HCl* (geätzt).

Nr. 22: *Zn* + 0·01 % *Pt* in $^1/_1$-norm. H_2SO_4 (geätzt).

Nr. 23: *Zn* + 0·01 % *Au* in $^2/_1$-norm. *HCl* (frische Platte).

9. Zusammenfassung. Wir kommen auf Grund der angeführten Versuche zu folgenden Schlüssen:

1. Arsen, Blei und Kadmium bewirken keine Vergrösserung der Lösungsgeschwindigkeit des Zinks.

2. Diese Tatsache steht in Widerspruch zur „Theorie der Lokalelemente".

3. Nickel, Platin und Gold bewirken schon in den geringsten Mengen (0·01 %) eine merkliche Aktivierung des Zinks.

4. Es kann als wahrscheinlich hingestellt werden, dass absolut reines Zink von starken Säuren mittlerer Konzentration gar nicht angegriffen wird.

Herrn Ing.-Technologen A. Dinberg spreche ich an dieser Stelle für seine Unterstützung bei diesen Versuchen meinen besten Dank aus.

Riga, Physikalisch-chemisches Laboratorium des Polytechnischen Instituts.
Juni 1914.

Über die Löslichkeit der Nitrophenolsalze in Alkohol-Wassergemischen, I.

Von

W. M. Fischer.

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 16. 7. 14.)

Die Löslichkeit der meisten wasserfreien Salze in Alkoholwassergemischen sinkt gewöhnlich mit wachsender Alkoholkonzentration[1]). Was die Löslichkeit wasserhaltiger Salze anbetrifft, so ist von H. Goldschmidt[2]) abgeleitet worden, dass dieselbe durch Hinzufügen von Alkohol, Harnstoff, Glycerin und überhaupt einem Nichtelektrolyten zur wässerigen Lösung erhöht wird, da deren Gegenwart in den Lösungen dieser Salze den Umwandlungspunkt eines höhern Hydrates in ein niedrigeres erhöht. Das gleiche gilt auch für die Umwandlung eines Hydrates in das wasserfreie Salz. Hierbei wird angenommen, dass die Löslichkeit des wasserfreien Salzes durch die Anwesenheit eines Nichtelektrolyten nicht oder wenig verändert wird.

Dieses theoretische Ergebnis realisierte Goldschmidt an dem Beispiel zweier wasserhaltiger Salze des p-Nitrophenolnatriums:

$$C_6H_4 . NO_2 . ONa . 2\,H_2O \text{ und } H_6H_4 . NO_2 . ONa . 4\,N_2O,$$

deren Löslichkeit bei Gegenwart von Nichtelektrolyten erhöht wird. Eine Ausnahme bildet der Äthylalkohol, welcher auf die Löslichkeit dieser Salze in Wasser scheinbar ohne Einfluss ist, denn Goldschmidt erhielt fast dieselben Werte der Löslichkeit in reinem Wasser wie in normalen Alkohollösungen. Später wurde der Einfluss der Nichtelektrolyte auf die Löslichkeit wasserhaltiger Salze von R. Löwenherz[3]) und C. Hudson[4]) geprüft, welche zu dem Ergebnis gelangten, dass man den Satz

[1]) V. Rothmund, Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung. Leipzig 1907. S. 143. W. Herz und M. Knoch, Zeitschr. f. anorg. Chemie **45**, 262 (1905).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **17**, 145 (1895). W. Herz u. G. Andres, Zeitschr. f. anorg. Chemie **52**, 164 (1907).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **18**, 79 (1895).

[4]) Zeitschr. f. Elektrochemie **14**, 821 (1908).

bezüglich der Erhöhung der Löslichkeit wasserhaltiger Salze durch Nichtelektrolyte nicht verallgemeinern darf, da nur in den seltensten Fällen die Löslichkeit des wasserfreien Salzes nicht verändert wird. So wird z. B. die Löslichkeit des Glaubersalzes $Na_2SO_4 . 10\,H_2O$ in Wasser durch Harnstoff stark erniedrigt, da hier die Erhöhung der Löslichkeit des Hydrates klein gegenüber der Verminderung der Löslichkeit des wasserfreien Salzes ist. In neuerer Zeit haben J. D'Ans und Siegler[1]) die Löslichkeit der Nitrate von Baryum, Strontrium und Calcium in Alkohol-Wassergemischen untersucht und fanden gleichfalls eine Verminderung der Löslichkeit.

Für die Untersuchung der Ausscheidungsgeschwindigkeit des Natriumpikrates, $C_6H_2(NO_2)_3 . ONa . H_2O$, aus übersättigten Lösungen musste die Löslichkeitsisotherme dieses Salzes in Äthylalkohol-Wassergemischen bei 25° bestimmt werden. Die ausgeführten Bestimmungen zeigten einen bisher nicht beobachteten Verlauf der Löslichkeitsisotherme. Die Löslichkeit dieses Salzes in Alkohol-Wassergemischen sinkt zuerst mit steigendem Alkoholgehalt, geht durch ein Minimum (25 vol.-% Alkohol), dann steigt dieselbe bis zu einem Maximum (50 vol.-% Alkohol) und sinkt dann abermals bis zum zweiten Minimum (95—99 vol.-% Alkohol); in absolutem Äthylalkohol erweist sich die Löslichkeit dieses Salzes grösser als in reinem Wasser.

Um Aufschluss über diesen sonderbaren Verlauf der Isotherme zu erhalten, mussten folgende Fragen gelöst werden: 1. Ist die obige Isotherme nur dem Natriumpikrat eigen, oder aber zeigt sie sich auch bei den andern Salzen der Pikrinsäure? 2. Ist das Auftreten der Minima und Maxima davon abhängig, ob als feste Phase bei der Löslichkeitsbestimmung ein wasserhaltiges oder wasserfreies Salz vorliegt? 3. Wie ist der Verlauf dieser Isotherme für andere Nitrophenolsalze überhaupt? 4. Ist dieser Typus einer Löslichkeitsisotherme nur für Äthylalkohol-Wassergemische charakteristisch, oder aber tritt er auch in andern Lösungsmittelmischungen wie Methylalkohol-Wasser, Aceton-Wasser auf? Dann erst konnte die Frage bezüglich der Ursache dieses eigenartigen Verlaufes diskutiert werden.

Ausser der Löslichkeitsisotherme bei 25° und 0° des Natriumpikrates, welches mit einem Molekül Wasser kristallisiert, wurden diese Isothermen für das Baryumpikrat, $[C_6H_2(NO_2)_3O]_2Na . 5\,H_2O$, und das ohne Wasser kristallisierende Kaliumpikrat, $C_6H_2(NO_2)_3OK$, bei 25° bestimmt. Auch bei diesen Salzen zeigte sich derselbe Verlauf der Löslichkeit mit zwei Minima und einem Maximum. Aus den Bestimmungen der Lös-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **82**, 35 (1913).

lichkeit des Kaliumpikrates kann man schliessen, dass der Charakter der Isotherme nicht durch den Wassergehalt des Salzes bedingt wird.

Um auf die dritte Frage antworten zu können, sind die Löslichkeiten nachfolgender Nitrophenolsalze ermittelt worden: *p*-Nitrophenolnatrium, $C_6H_4 . NO_2 . ONa . 2\,H_2O$ und $C_6H_4 . NO_2 . ONa . 4\,H_2O$; (1, 2, 4), Dinitrophenolnatrium, $C_6H_3(NO_2)_2ONa . H_2O$ $(OH : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4)$; (1, 2, 4) Chlornitrophenolnatrium, $C_6H_3 . Cl . NO_2 . ONa . H_2O$ $(OH : NO_2 : Cl = 1 : 2 : 4)$ und dinitrosalicylsaures Baryum, $[C_6H_2(NO_2) . OH . COO .]_2 Ba$, wobei letzteres Salz kein eigentliches Nitrophenolsalz ist. Sämtliche Salze besitzen denselben Charakter der Löslichkeit in Alkohol-Wassergemischen, wie die Salze der Pikrinsäure.

Zur Beantwortung der vierten Frage wurden die Löslichkeiten des Dinitrophenolnatriums und des Kaliumpikrates in Gemischen von Aceton und Wasser, sowie Methylalkohol-Wasser bestimmt. In Acetonwassergemischen ergaben beide Salze ein Maximum der Löslichkeit, d. h. dieselbe besitzt denselben Charakter wie nach den Bestimmungen von Herz und Knoch[1]) die Löslichkeit von $KMnO_4$, $B(OH)_3$ und Bernsteinsäure in diesen Lösungsmittelgemischen. In Gemischen von Methylalkohol und Wasser weist das Dinitrophenolnatrium nur ein Minimum der Löslichkeit bis 95—99°/₀ Alkohol auf, und in absolutem Methylalkohol ist die Löslichkeit wieder grösser als in reinem Wasser, was mit den Angaben von Lobry de Bruyn[2]) über die Löslichkeit der wasserhaltigen Salze in absolutem Alkohol übereinstimmt. Die Löslichkeitsisotherme des Kaliumpikrates ist von der vorhergehenden etwas verschieden, indem hier die Löslichkeit bis zur Konzentration von 60 vol.-°/₀ CH_3OH langsam und dann von 60—95 vol.-°/₀ CH_3OH rasch bis zu einem Minimum bei 95 vol.-°/₀ CH_3OH abnimmt (Fig. 6). Die Isotherme des Dinitrophenolnatriums scheint übrigens auch nicht ganz stetig zu verlaufen, jedoch liegen hier die Abweichungen fast innerhalb der Fehlergrenze. In Gemischen von Aceton und Wasser, sowie Methylalkohol und Wasser ist der Charakter der Löslichkeitsisotherme der Nitrophenolsalze somit ein ganz anderer.

Auf die Frage wodurch diese eigenartige Löslichkeitsisotherme in Äthylalkohol-Wassergemischen bedingt wird, könnte man zunächst geneigt sein zu antworten, dass dieselbe durch die Hydrate des Alkohols verursacht wird, und die Minima und Maxima der Löslichkeit in bestimmten Alkoholhydraten entsprechen. Wie im experimentellen Teil gezeigt werden

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **41**, 315 (1904).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **10**, 588 (1894).

wird, verschieben sich diese Minima und Maxima je nach der Natur des Salzes, was den Einfluss der Alkoholhydrate ausschliesst, ferner müssten in diesem Falle auch andere Salze sowohl anorganische wie organische denselben Charakter der Löslichkeit in Alkohol-Wassergemischen aufweisen.

Zweitens könnte man annehmen, dass mit wachsender Alkoholkonzentration der Dissociationsgrad der gelösten Salze sich nicht linear ändert, was man durch die Bestimmungen der elektrischen Leitfähigkeit nachweisen könnte. Die ausgeführten Messungen der Leitfähigkeit fast gesättigter Lösungen von Natriumpikrat in 15, 25, 35, 50 und 60% Äthylalkohol, sowie die Leitfähigkeiten desselben Salzes bei wachsender Verdünnung in 50 und 65% Alkohol ergaben keine diskontinuierliche Änderung der Leitfähigkeit, vielmehr verhält sich das Natriumpikrat wie andere Salze[1]). Hierfür sprechen auch die Messungen der Viscosität der Lösungen dieses Salzes bei derselben Salz- und wachsender Alkoholkonzentration.

Nach A. Hantzsch[2]) gehören die Nitrophenole zu der Klasse der Pseudosäuren, d. h. Stoffen mit veränderlicher Konstitution. Die Nitrophenole als solche sind farblos oder fast farblos und besitzen die Konstitution:

OH — C_6H_4 — NO_2 (Benzolring mit OH oben und NO_2 unten)

Die Salze der Nitrophenole sind stark farbig, indem sie sich von der *aci*-Form der Nitrophenole ableiten, deren Konstitution die folgende sein kann:

O = C_6H_4 = $N \begin{cases} O \\ HO \end{cases}$ (chinoider Ring mit O oben und N unten)

Es ist möglich, dass in der wässerigen Lösung der Nitrophenolsalze ein Gleichgewicht der beiden Isomeren vorhanden ist:

---

[1]) Cohen, Zeitschr. f. physik. Chemie **25**, 1 (1898).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 349 (1907).

ONa ⇄ O; NO_2; N(O)(ONa)

welches unter dem Einfluss des Alkohols nach dieser oder jener Richtung verschoben wird.

Falls diese Annahme richtig ist, so muss sich die Farbe konzentrierter Lösungen der Nitrophenolsalze gleichfalls nicht linear, wie die Löslichkeit, mit steigender Alkoholkonzentration, ändern. Die quantitative Untersuchung der Absorption der konzentrierten Lösungen der Nitrophenolsalze in Alkohol-Wassergemischen mittels des Spektrophotometers von Martens-Grünbaum zeigte auch, dass hier keine lineare Veränderung der Farbe auftritt. Leider besass der zur Verfügung stehende Apparat keine Vorrichtung zum Konstanthalten der Temperatur, weswegen nur ein Teil der Lösungen untersucht werden konnte, wobei die Messungen mehr qualitativen Charakter tragen.

Für die obige Erklärung der Ursache der Isotherme der Nitrophenolsalze in Alkohol-Wassergemischen spricht auch die von Scharwin[1]) ausgeführte Untersuchung der Veränderung von Farbe der Nitrophenole in absolutem Alkohol, sowie in Mischungen mit Wasser in Abhängigkeit von der Verdünnung, welche in Wasser und in Alkohol nach einem andern Gesetz erfolgt als wie in Alkohol-Wassermischungen. Ferner die neuerdings ausgeführte Untersuchung von Bostini[2]) über die Absorptionsspektra der Lösungen der Nitrophenole in Mischungen von Äthylalkohol und Wasser.

Waljaschko[3]) kommt in seinen Studien über die Absorptionsspektra der Nitrophenole in wässerigen und alkoholischwässerigen Lösungen gleichfalls zu dem Ergebnis, dass die Nitrophenole in zwei Formen in Lösung existieren.

In der zweiten Mitteilung hoffe ich, nach der Fertigstellung des Thermostaten für das Spektrophotometer quantitative Messungen der Absorption, sowie weitere Angaben über die Löslichkeit von Nitrokörpern in Alkohol-Wassergemischen bringen zu können.

---

[1]) Journ. d. russ. physik.-chem. Ges. **42**, 237 (1910).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **87**, 104 (1914).
[3]) Journ. d. russ. physik.-chem. Ges. **42**, 961 (1910).

Experimenteller Teil.

Die Äthylalkohol-Wassergemische sind mittels eines genauen Alkoholmeters hergestellt worden, und die in Tabellen angegebenen $^0/_0$ bedeuten Volumprozente.

Die Löslichkeit wurde durch Schütteln des gepulverten Salzes mit dem entsprechenden Lösungsmittel in gut verschlossenen Fläschchen im Thermostaten bei 25°; Herauspipettieren eines bestimmten Volumens der gesättigten Lösung und Bestimmung des gelösten Salzes durch Wägung des nach dem Verdampfen des Lösungsmittels im gewogenen Schälchen zurückbleibenden Rückstandes oder aber durch Titration bestimmt. Für die Bestimmung bei 0° wurde ein Zylinder verwendet, in welchem ein elektrisch betriebener Rührer rotierte; der Zylinder stand in einem grossen Gefäss mit Eis.

Der absolute Äthyl- und Methylalkohol stand längere Zeit über gebranntem Kalk, wurde mehrere Stunden mit frischem Kalk gekocht und abdestilliert.

1. Natriumpikrat, $C_6H_2(NO_2)_3ONa.H_2O$.

Als Ausgangsmaterialien diente reine, zweimal aus Wasser auskristallisierte Pikrinsäure (von Merck) und reines $NaOH$. Für die Analyse wurden 10 ccm der gesättigten Lösung, mit einer kalibrierten Pipette, an deren Ende sich ein Filter aus dünnem Stoff befand, entnommen und in einem Glasschälchen mit überschüssiger Salzsäure auf dem Wasserbade bis zur völligen Verteilung des HCl verdampft. Der in ausgekochtem Wasser gelöste Rückstand konnte dann als freie Pikrinsäure mit $^1/_{20}$-norm. $Ba(OH)_2$ und Phenolphtalein als Indikator sehr scharf titriert werden.

Kontrollanalysen: 1. Eingewogen 0·5 g $C_6H_2(NO_2)_3ONa.H_2O$. Für die Titration verbraucht 35·38 ccm $Ba(OH)_2$ (10 ccm $^1/_{10}$-norm. HCl — 19·01 ccm $Ba(OH)_2$). Gefunden 0·5002 g.

2. Eingewogen 0·4722 g des Salzes. Für die Titration verbraucht 33·4 ccm $Ba(OH)_2$ von demselben Titer. Gefunden 0·4729 g.

Bei den ausgeführten Löslichkeitsbestimmungen im Bereich von 10—100 $^0/_0$ Alkohol ist, als feste Phase, das wasserhaltige Salz zugegen. Bei der Kristallisation aus absolutem, siedendem Äthylalkohol wird das Salz entwässert. Wasserfrei kann es erhalten werden durch längeres Erwärmen im Trockenschrank auf 130—140°; an der Luft zieht das Salz äusserst begierig Wasser an.

In der Tabelle 1 sind die Löslichkeiten des Natriumpikrates in Grammen wasserfreien Salzes in 10 ccm bei 25 und 0° gesättigter Lösung enthalten. In Fig. 1 sind die Resultate graphisch dargestellt.

Tabelle 1.

25°		0°	
% C_2H_5OH	Löslichkeit in g Salz in 10 ccm	% C_2H_5OH	Löslichkeit in g Salz in 10 ccm
0	0·4280	0	0·1824
5	0·3741	5	0·1426
10	0·3326	10	0·1169
15	0·3017	15	0·0964
20	0·2816	20	0·0816
25	0·2744	25	0·0721
30	0·2789	30	0·0718
35	0·2994	35	0·0755
40	0·3145	40	0·0843
45	0·3313	45	0·1042
50	0·3409	50	0·1125
55	0·3313	55	0·1293
60	0·3245	60	0·1277
65	0·3047	80	0·0884
70	0·2777	90	0·0547
75	0·2465	95	0·0449
80	0·1948	100	0·2683
85	0·1537		
90	0·1247		
95	0·0873		
100	0·4438		

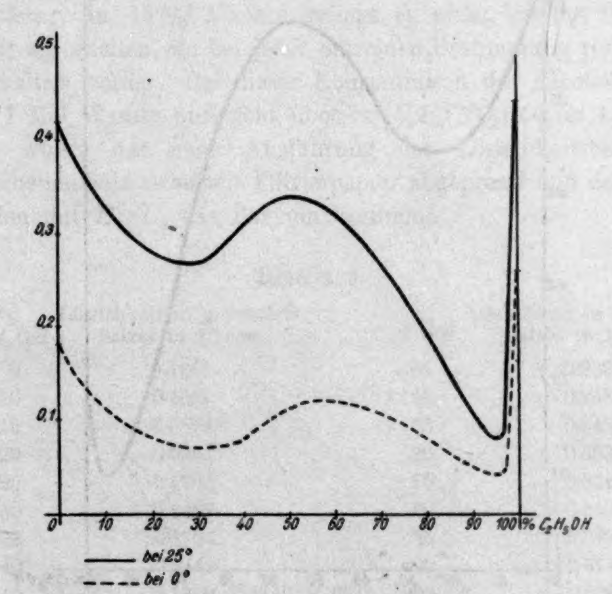


Fig. 1.

2. Kaliumpikrat, $C_6H_2(NO_2)_3OK$.

Das Salz wurde aus reiner Pikrinsäure und KOH hergestellt. Die Analysen der gesättigten Lösungen wurden durch Eindampfen von 20 ccm in gewogenen Schälchen und Trocknen bei 105° ausgeführt. In der Tabelle 2 sind die erhaltenen Löslichkeiten bei 25° in Grammen Salz

Tabelle 2.

% C_2H_5OH	Löslichkeit in 100 ccm	% C_2H_5OH	Löslichkeit in 100 ccm
0	0·645	55	0·598
10	0·559	60	0·577
15	0·775	65	0·546
20	0·750	70	0·485
25	0·453	75	0·410
30	0·472	80	0·326
35	0·484	85	0·227
40	0·533	90	0·174
45	0·560	95	0·100
50	0·582	100	0·184

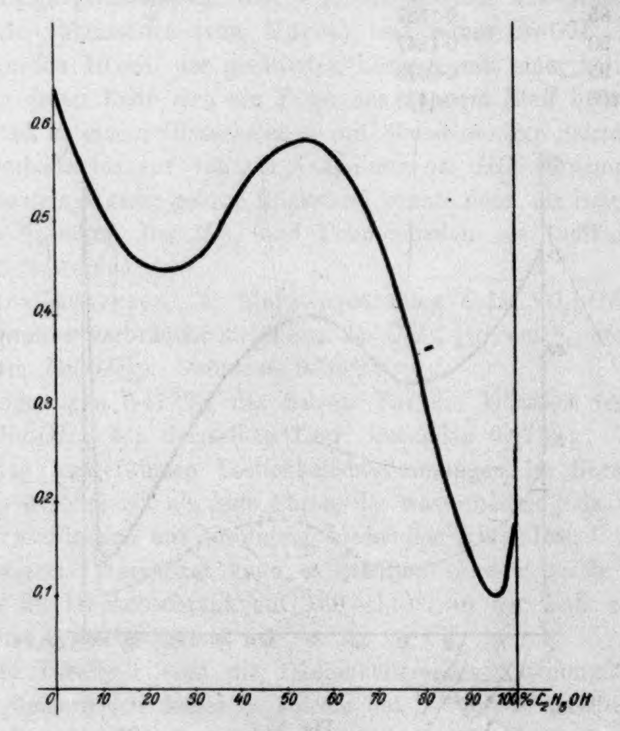


Fig. 2.

pro 100 ccm Lösung zusammengestellt. Fig. 2 gibt die Resultate graphisch wieder.

8. **Baryumpikrat,** $[C_6H_2(NO_2)_3O]_2Ba \cdot 5H_2O$.

Das Salz wurde aus Natriumpikrat und $BaCl_2$ und Umkristallisieren aus Wasser erhalten. Bei Zimmertemperatur kristallisiert es mit 5 Mol. Wasser. Da beim Eindampfen mit HCl sich ein saures Salz bilden kann, und beim Eindampfen und nachherigem Trocknen verschiedene Mengen Wasser verloren werden, so wurden für die Analyse 10 ccm der gesättigten Lösung mit überschüssiger $^1/_4$-norm. Na_2CO_3 versetzt, das $BaCO_3$ abfiltriert und ausgewaschen und im Filtrat das überschüssige Na_2CO_3 mit $^1/_4$-norm. HCl titriert.

Kontrollbestimmungen: 1. Eingewogen 0·6478 g Salz. Hinzugegeben 20 ccm $^1/_4$-norm. Na_2CO_3. Zum Zurücktitrieren verbraucht 12·50 ccm $^1/_4$-norm. HCl. Gefunden 0·6409 g Salz.

2. Eingewogen 0·7036 g Salz. Hinzugegeben 20 ccm $^1/_4$-norm. Na_2CO_3. Zum Zurücktitrieren verbraucht 11·80 ccm $^1/_4$-norm. HCl. Gefunden 0·7006 g Salz.

Die erhaltenen Löslichkeitswerte bei 25° sind in der Tabelle 3 zusammengestellt und in Fig. 3 graphisch dargestellt. Bei der Konzentration zwischen 40—50 % Alkohol erleidet die Löslichkeitskurve eine Unterbrechung. In 45 % Alkohol gelingt es nicht, genaue Werte der Löslichkeit zu erhalten, da bei jeder einzelnen Bestimmung verschiedene Werte erhalten werden. Bei dieser Konzentration des Alkohols verliert das Salz 1 Mol Wasser und geht über in $[C_6H_2(NO_2)_3O]_2Ba.4H_2O$. Zur Kontrolle wurde das nach Ausführung der Löslichkeitsbestimmung zurückbleibende Salz zwischen Filtrierpapier abgepresst und darin durch Eindampfen mit H_2SO_4 das Baryum bestimmt.

Tabelle 3.

% C_2H_6OH	Löslichkeit in g wasserfr. Salzes in 10 ccm	% C_2H_7OH	Löslichkeit in g wasserfr. Salzes in 10 ccm
0	0·1260	55	0·3335
10	0·1037	60	0·3483
15	0·0889	65	0·3483
20	0·0963	70	0·3335
25	0·1260	75	0·3261
30	0·1482	80	0·3187
35	0·1704	85	0·3186
40	0·2149	90	0·3113
45	0·1260, 0·1842, 0·2340	95	0·2964
50	0·3187	100	0·5336

Analysen: 1. Salz aus 35 % C_2H_5OH. Eingewogen 0·3032 g Salz; erhalten 0·1012 g $BaSO_4$. Wassergehalt 5·1 Mol.

2. Salz aus 60 % C_2H_5OH. Eingewogen 0·2945 g Salz; erhalten 0·1030 g $BaSO_4$. Wassergehalt 4·1 Mol.

Dass bei höherer Konzentration als 45 % Alkohol das Salz einen Teil des Wassers verliert, erkennt man auch daran, dass das Salz zusammenbackt und das feine Pulver kristallinisch wird.

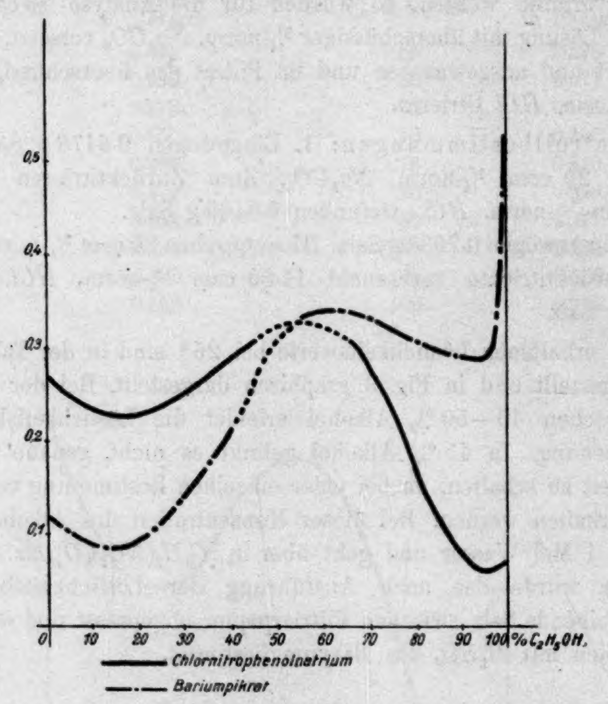


Fig. 3.

4. **Dinitrophenolnatrium,** $C_6H_3(NO_2)_2ONa.H_2O$ $(OH:NO_2:NO_2 = 1:2:4)$.

Das Salz wurde aus Dinitrophenol (1·294) = $(OH.NO_2.NO_2)$ und reinem $NaOH$ und Kristallisation aus Wasser hergestellt. Es kristallisiert mit einem Mol Wasser, welches beim Trocknen im Dampftrockenschrank nicht verloren geht. Erst bei 130° gelingt es, das Salz wasserfrei zu erhalten, welches dann sehr begierig Wasser aus der Luft anzieht. Für die Analyse wurden 10 ccm der gesättigten Lösung in gewogenen Glasschälchen auf dem Wasserbade eingedampft, im Dampftrockenschrank und im Exsikkator getrocknet und gewogen.

Kontrollanalysen:

Eingewogen 0·2756 g Salz; nach dem Trocknen 0·2754 g,
" 0·3241 " " ; " " " 0·3240 ".

In der Tabelle 4 sind die erhaltenen Werte der Löslichkeit bei 25° in Grammen wasserhaltigem Salz zusammengestellt und auf Fig. 4 (punktierte Kurve) aufgezeichnet.

Tabelle 4.

% C_2H_5OH	Löslichkeit in 10 ccm	% C_2H_5OH	Löslichkeit in 10 ccm
0	0·4461	55	0·3392
10	0·3546	60	0·3214
15	0·3246	65	0·2976
20	0·3188	70	0·2630
25	0·3090	75	0·2174
30	0·3148	80	0·1798
35	0·3260	85	0·1258
40	0·3386	90	0·0818
45	0·3440	95	0·0566
50	0·3470	100	0·2671

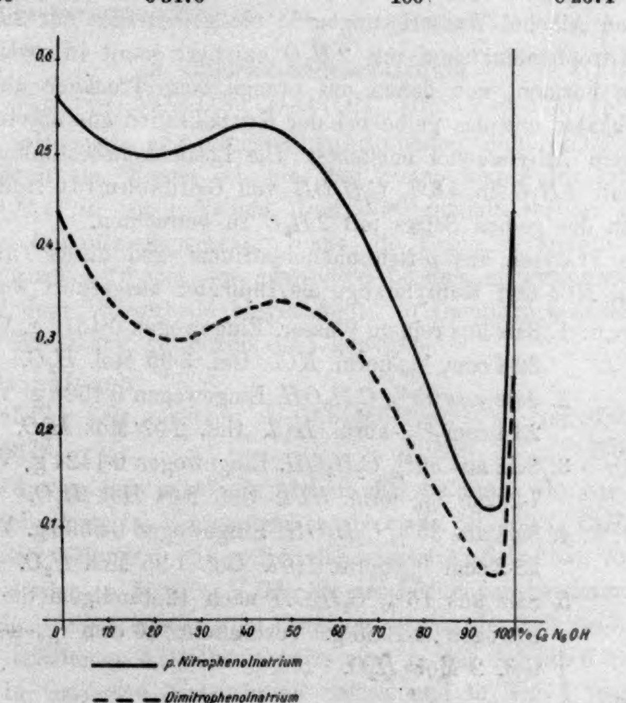


Fig. 4.

5. **p-Nitrophenolnatrium** $<\begin{matrix} C_6H_4NO_2 . ONa . 2H_2O \\ C_6H_4NO_2 . ONa . 4H_2O \end{matrix}$.

Das Salz kann sowohl mit zwei, wie mit vier Molekülen Wasser erhalten werden. Nach Goldschmidt[1]) kristallisiert aus Wasser bei Zimmertemperatur das gelbe Salz mit 4 Mol. H_2O. Beim Stehen im Exsikkator über festem $NaOH$ geht es in das orange Salz mit 2 Mol. H_2O über. Der Umwandlungspunkt des Salzes mit $4H_2O$ bestimmte Goldschmidt auf dilatometrischem Wege zu 36°. Derselbe Autor bestimmte auch die Löslichkeit des gelben Salzes in 46% C_2H_5OH bei 23·7, 30·6 und 35·9° und des orangen Salzes bei 36·1, 40·2 und 50·1°.

Die von mir bei 25° ausgeführten Bestimmungen der Löslichkeitsisotherme ergaben für die Löslichkeiten dieselben Werte, einerlei ob man vom gelben oder orangen Salz ausging, nur wurde bemerkt, dass das orange Salz unter den Alkohol-Wassermischungen gelb wurde. Nach den von Goldschmidt erhaltenen Angaben war zu erwarten, dass das orange Salz mit $2H_2O$ in das gelbe mit $4H_2O$ übergeht. Die Analysen des abgepressten gelben Salzes ergaben aber nur den Gehalt von $2H_2O$. Sowohl das gelbe Salz mit $4H_2O$ wie das orange mit $2H_2O$ gehen unter den Alkohol-Wasserlösungen in ein gelbes Salz mit $2H_2O$ über. Das p-Nitrophenolnatrium mit $2H_2O$ existiert somit in zwei chromoisomeren Formen, von denen das orange beim Trocknen über $NaOH$ im Exsikkator und das gelbe bei der Kristallisation aus absolutem oder wässerigem Äthylalkohol entsteht[2]). Die Löslichkeitsbestimmungen des Salzes mit $4H_2O$ in 46% C_2H_5OH von Goldschmidt sind als Löslichkeiten des gelben Salzes mit $2H_2O$ zu betrachten.

Die Analysen des p-Nitrophenolnatriums sind durch Titration mit $^1/_{10}$-norm. HCl und Methylorange als Indikator ausgeführt worden.

Analysen:
1. Salz aus reinem Wasser. Eingewogen 0·4512 g. Verbraucht 20·4 ccm $^1/_{10}$-norm. KCl. Gef. 3·95 Mol. H_2O.
2. Salz aus 95% C_2H_5OH. Eingewogen 0·4526 g. Verbraucht 23·4 ccm $^1/_{10}$-norm. HCl. Gef. 2·02 Mol. H_2O.
3. Salz aus 50% C_2H_5OH. Eingewogen 0·1424 g. Verbraucht 7·2 ccm $^1/_{10}$-norm. HCl. Gef. 2·04 Mol. H_2O.
4. Salz aus 35% C_2H_5OH. Eingewogen 0·5500 g. Verbraucht 28·2 ccm $^1/_{10}$-norm. HCl. Gef. 1·95 Mol. H_2O.
5. Salz aus 15% C_2H_5OH nach 12stündigem Stehen. Eingewogen 0·1980 g. Verbraucht 10 ccm $^1/_{10}$-norm. HCl. Gef. 2 Mol. H_2O.

---

[1]) Loc. cit.

[2]) Vgl. Hantzsch, Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 349 (1907).

Die für das *p*-Nitrophenolnatrium gefundenen Werte der Löslichkeit in Alkohol-Wassergemischen sind in der Tabelle 5 zusammengestellt und in Fig. 4 (ausgezogene Kurve) dargestellt. Die Löslichkeiten sind in Grammen wasserfreien Salzes angegeben.

Tabelle 5.

$^0/_0$ C_2H_5OH	Löslichkeit des Salzes mit $4H_2O$ in 10 ccm	Löslichkeit des Salzes mit $2H_2O$ in 10 ccm	$^0/_0$ C_2H_5OH	Löslichkeit des Salzes mit $4H_2O$ in 10 ccm	Löslichkeit des Salzes mit $2H_2O$ in 20 ccm
0	0·5635	0·5640	55	—	0·5039
10	0·5150	0·5168	60	—	0·4749
15	0·5007	0·5019	65	—	0·4378
20	—	0·5007	70	—	0·3895
25	—	0·5088	75	—	0·3284
30	0·5184	0·5156	80	—	0·2753
35	—	0·5281	85	—	0·2045
40	0·5344	0·5344	90	—	0·1495
45	0·5297	0·5313	95	—	0·1256
50	—	0·5200	100	—	0·4412

Auch bei diesem Salz ist der Charakter der Isotherme derselbe, wie bei den vorhergehenden Salzen.

6. Chlornitrophenolnatrium,

$$C_6H_3 . Cl . NO_2 . ONa . H_2O \; (OH : NO_2 : Cl = 1:2:4).$$

Das Salz wurde aus reinem Chlornitrophenol und $NaOH$ und Umkristallisieren aus Wasser erhalten. Bei Zimmertemperatur kristallisiert es mit $1 H_2O$ in roten Nadeln. Den Wassergehalt verliert es leicht, schon im Dampftrockenschrank, ohne die Farbe zu ändern. Für die Analyse wurden 10 ccm der gesättigten Lösung im gewogenen Schälchen auf dem Wasserbade eingedampft, im Dampftrockenschrank und dann im Exsikkator getrocknet und gewogen.

Kontrollanalysen:

1. 0·4542 g Salz verlieren an Gewicht 0·03910 g. Ber. 0·03830.
2. 0·5870 „ „ „ „ „ 0·0500 „. „ 0·04949.

Bei diesem Salz wird die gleiche Erscheinung wie am Baryumpikrat beobachtet. Im Konzentrationsgebiet von 50—60 $^0/_0$ C_2H_5OH verliert das Salz 1 Mol H_2O und geht in das wasserfreie Salz über. Aus diesem Grunde werden in 55 $^0/_0$ C_2H_5OH bei der Löslichkeitsbestimmung, stets verschiedene Werte erhalten in Abhängigkeit von der Zeit des Schüttelns.

Die erhaltenen Löslichkeitswerte sind in der Tabelle 6 zusammengestellt in Grammen wasserfreien Salzes und in Fig. 3 (ausgezogene Kurve) dargestellt.

Tabelle 6.

°/₀ C_2H_5OH	Löslichkeit in 10 ccm	°/₀ C_2H_5OH	Löslichkeit in 10 ccm
0	0·2702	55	(0·2724) . (0·2564) . (0·2908)
10	0·2374	60	0·3146
15	0·2346	65	0·3110
20	0·2314	70	0·2604
25	0·2404	75	0·2307
30	0·2576	80	0·1860
35	0·2708	85	0·1293
40	0·2990	90	0·0870
45	0·3190	95	0·0616
50	0·3068	100	0·0680

7. Dinitrosalicylsaures Baryum $[C_6N_2(NO_2)_2OH.COO]_2Ba$.

Das Salz ist hergestellt worden aus Dinitrosalicylsäure und $BaCl_2$. In Alkohol und Mischungen desselben mit Wasser ist es ziemlich schwer löslich. Auch hier finden wir denselben Charakter der Löslichkeitsisotherme, trotzdem das Salz kein eigentliches Nitrophenolsalz ist. Für die Analyse wurden je 20 ccm der gesättigten Lösung im gewogenen Schälchen eingedampft, getrocknet und gewogen. Die in der Tabelle 7 angegebenen Werte der Löslichkeit kann man nicht als vollständig genau betrachten, da trotz angewendeter Vorsichtsmassregeln stets die gesättigte Lösung etwas trübe in die Pipette gelangte. Die Bestimmungen sind gleichfalls bei 25° ausgeführt.

Tabelle 7.

°/₀ C_2H_5OH	Löslichkeit in 100 ccm	°/₀ C_2H_5OH	Löslichkeit in 100 ccm
0	0·630	60	0·945
10	0·524	70	0·915
20	0·438	80	0·894
30	0·570	90	0·320
40	0·794	100	0·382
50	1·124		

8. Löslichkeit von Dinitrophenolnatrium und Kaliumpikrat in Mischungen von Aceton und Wasser.

Für die Bestimmung der Löslichkeit in diesen Lösungen, sowie in Methylalkohol-Wassergemischen wurden dieselben Salze wie bei den vorhergehenden Bestimmungen benutzt. Die Analysenmethoden waren gleichfalls dieselben. Aceton wurde über entwässertem $CuSO_4$ getrocknet und abdestilliert. Für die Herstellung der Mischungen mit Wasser wurden kalibrierte Messkolben benutzt. Die erhaltenen Löslichkeiten bei

25° sind in der Tabelle 8 zusammengestellt, wobei die Löslichkeit des Dinitrophenolnatriums in Grammen wasserhaltigen Salzes und des Kaliumpikrats als wasserfreies Salz in 10 ccm Lösung angegeben sind.

Tabelle 8.

% Aceton	Löslichkeit des Dinitrophenolnatriums in 10 ccm	Löslichkeit des Kaliumpikrats in 10 ccm	% Aceton	Löslichkeit des Dinitrophenolnatriums in 10 ccm	Löslichkeit des Kaliumpikrats in 10 ccm
0	0·4461	0·0645	60	0·7784	0·2615
10	0·4859	0·0726	70	0·7568	0·3090
20	0·5470	0·0876	80	0·6536	0·3340
30	0·6086	0·1140	90	0·4356	0·3084
40	0·6850	0·1555	100	0·1085	0·1080
50	0·7442	0·2106			

Die Löslichkeiten beider Salze weisen ein Maximum auf. In der Fig. 5 ist die ausgezogene Kurve diejenige des Dinitrophenolnatriums und die andere des Kaliumpikrats.

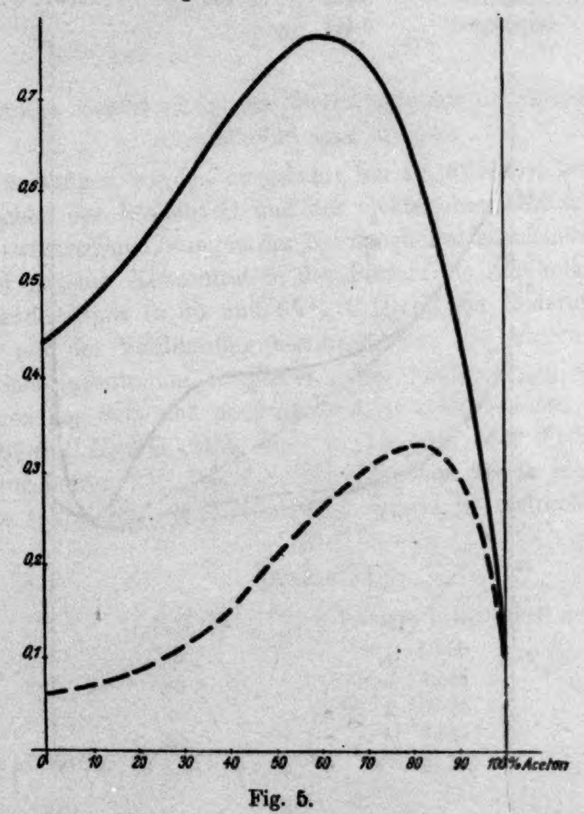


Fig. 5.

9. Löslichkeit von Dinitrophenolnatrium und Kaliumpikrat in Mischungen von Methylalkohol und Wasser.

In der Tabelle 9 sind die Löslichkeiten beider Salze angegeben, und zwar in Grammen wasserhaltigen Salzes in 10 ccm für das Dinitrophenolnatrium und in Grammen wasserfreien Salzes in 100 ccm für das Kaliumpikrat. Die Temperatur war 25°. Auf dem Diagramm sind die erhaltenen Werte aufgetragen, die ausgezogene Kurve für Kaliumpikrat und die Punkt—Strich-Kurve für das Dinitrophenolnatrium.

Tabelle 9.

% CH_3OH	Löslichkeit des Dinitrophenolnatriums in 10 ccm	Löslichkeit des Kaliumpikrats in 10 ccm	% CH_3OH	Löslichkeit des Dinitrophenolnatriums in 10 ccm	Löslichkeit des Kaliumpikrats in 10 ccm
0	0·4461	0·645	60	0·2792	0·410
10	0·3686	0·542	70	0·2672	0·396
20	0·3196	0·470	80	0·2518	0·332
30	0·2950	0·444	90	0·2475	0·254
40	0·2854	0·422	100	0·4651	0·274
50	0·2824	0·411			

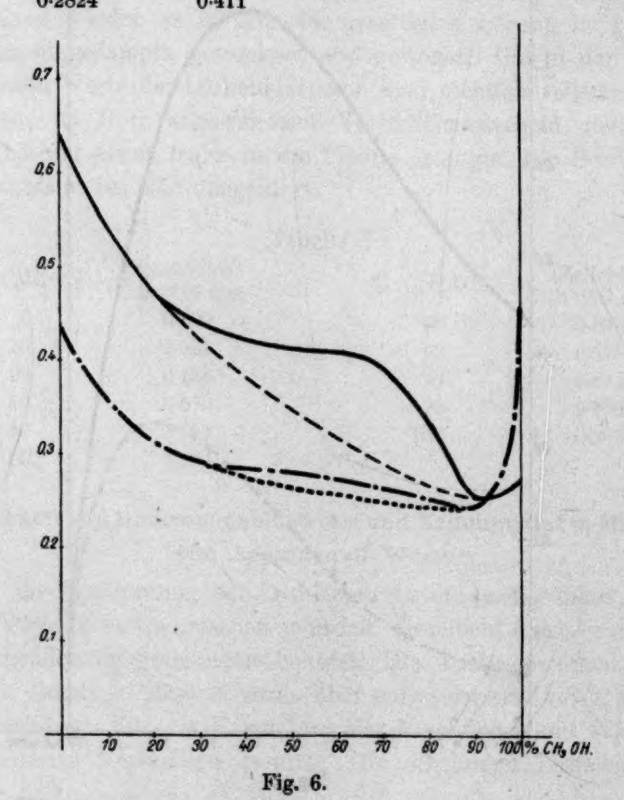


Fig. 6.

10. Innere Reibung der alkoholisch-wässerigen Lösungen des Natriumpikrats.

Die Bestimmungen sind mit einem Viskosimeter nach Ostwald bei 25° ausgeführt. Die Konzentration der untersuchten Lösungen war 2·358 g $C_6H_2(NO_2)_3ONa.H_2O$ in 100 ccm = 0·0876 Mol. In der Tabelle 10 sind die Ausflussgeschwindigkeiten des reinen Lösungsmittels und der Lösungen in Minuten und Sekunden angegeben. Wie aus der Tabelle zu ersehen ist, wird die Viskosität durch das gelöste Salz nur wenig geändert.

Tabelle 10.

% C_2H_5OH	Ausflussgeschwindigkeit des Lösungsmittels	Ausflussgeschwindigkeit der Lösungen
0	1' 15"	1' 16"
10	1 47·8	1 48
20	2 21·8	2 22
30	2 54·5	2 56
40	3 17	3 18
50	3 27	3 29
60	3 28	3 30

11. Elektrische Leitfähigkeit des Natriumpikrats in Mischungen von Äthylalkohol und Wasser.

Die Messungen wurden ausgeführt um zu prüfen ob ein Parallelismus zwischen der Löslichkeit und der elektrischen Leitfähigkeit in alkoholisch-wässerigen Lösungen der Nitrophenolsalze existiert. Einerseits wurde bei gleicher Konzentration des Pikrats die Alkoholkonzentration variiert, andererseits in 50 und 65% C_2H_5OH die Änderung der Leitfähigkeit mit der Verdünnung bestimmt. Für die erstern Messungen ist die Salzkonzentration möglichst gross, und zwar so, dass in allen Mischungen das Salz sich noch auflöste, gewählt worden. Dieselbe betrug 2·787 g $C_6H_5(NO_2)_3ONa.H_2O$ in 100 ccm oder 0·1036 Mol. Die Temperatur betrug 25°. Das Leitfähigkeitsgefäss besass eine platinierte Elektrode (ohne *Pb*). Der Widerstand wurde in reziproken Ohm gemessen.

Tabelle 11.

% C_2H_5OH	Molekulare Leitfähigkeit η
15	50·55
25	42·64
35	37·25
50	33·41
65	31·99

Die molekularen Leitfähigkeiten mit wachsender Verdünnung sind in der Tabelle 12 angegeben.

Tabelle 12.

50 % C_2H_5OH		65 % C_2H_5OH	
Verdünnung in Litern	η	Verdünnung in Litern	η
32	27·36	32	27·28
64	29·27	64	30·24
128	31·42	128	32·98
256	33·39	256	35·55
512	35·41	512	38·38
1024	37·48	1024	41·91

12. Bestimmungen des Extinktionskoeffizienten.

Für die Bestimmungen diente ein Spektrophotometer nach Martin und Grünbaum. Als Lichtquelle diente eine Uviollampe von Schott und Gen. (Jena). Die Messungen sind für die grünen und gelben *Hg*-Linien ausgeführt worden. Der Apparat besass keine Vorrichtung zum Konstanthalten der Temperatur, weswegen die Messungen nur an nichtgesättigten Lösungen bei Zimmertemperatur ausgeführt werden konnten.

In der Tabelle 13 sind die Extinktionskoeffizienten (ε) für das Dinitrophenolnatrium bei einer Schichtdicke von 12 cm und einer Konzentration von 2 g $C_6H_3(NO_2)_2ONa.H_2O$ in 100 ccm; in Tabelle 14 die ε-Werte für *p*-Nitrophenolnatrium bei derselben Schichtdicke und einer Konzentration von 6·513 g $C_6H_4.NO_2.ONa.4H_2O$ in 100 ccm Lösung angegeben.

Tabelle 13.

% C_2H_5OH	ε gelb	ε grün
0	0·05144	0·1558
25	0·02224	0·09018
40	0·02438	0·07538
50	0·02180	0·06020
75	0·03038	0·05214

Tabelle 14.

% C_2H_5OH	ε gelb	ε grün
0	0·01198	0·04218
25	0·01726	0·03797
40	0·01239	0·02308
50	0·01179	0·01845
75	Die Lösung kristallisierte aus	

Diese Werte des Extinktionskoeffizienten sind mehr qualitativen Charakters. Genaue Messungen sollen in einer spätern Mitteilung angegeben werden.

Zusammenfassung.

1. Es wurde die Löslichkeit des Natriumpikrats, Baryumpikrats, Kaliumpikrats, (1·2·4) Dinitrophenolnatriums, *p*-Nitrophenolnatriums, (1·2·4) Chlornitrophenolnatriums und des dinitrosalicylsauren Baryums in Äthylalkohol-Wassergemischen bei 25° bestimmt.

2. Die Löslichkeitsisotherme der untersuchten und wohl aller Nitrophenolsalze besitzt zwei Minima und ein Maximum.

3. In Aceton-Wassergemischen geht die Löslichkeitsisotherme des (1·2·4) Dinitrophenolnatriums und des Kaliumpikrats bei 25° durch ein Maximum.

4. In Methylalkohol-Wassergemischen tritt bei 25° ein Minimum der Löslichkeitskurve bei diesen beiden letzten Salzen auf.

5. Die Extinktionskoeffizienten der Lösungen der Nitrophenolsalze in Alkohol-Wassergemischen verändern sich nicht linear mit zunehmender Alkoholkonzentration.

6. Die anormale Löslichkeitsisotherme der Nitrophenolsalze wird wahrscheinlich durch die veränderliche Konstitution dieser Salze bedingt.

Herrn stud. chem. K. W. Awerin, welcher mich bei der Ausführung dieser Arbeit auf das eifrigste unterstützte, spreche ich meinen herzlichsten Dank aus.

Riga, Polytechnisches Institut. Chemisches Laboratorium.

8. Juli 1914.

Über Koagulation und Teilchenattraktion.

Von

Richard Zsigmondy.

(Aus den Nachrichten der K. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen. Mathematisch-physikalische Klasse. 1916.)

[Vorgelegt in der Sitzung vom 25. November 1916.]

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 24. 2. 17.)

I. Einleitung.

Verschiedene Gründe veranlassten mich zu der schon mehrfach ausgesprochenen Annahme, dass zwischen den Ultramikronen der elektrolytempfindlichen Hydrosole Anziehungskräfte bestehen, die als die eigentliche Ursache der Koagulation anzusehen sind und das Zusammentreten der Teilchen herbeiführen, sobald dieselben entladen sind. Da diese Auffassung nicht von allen Autoren geteilt wird, so schien mir eine eingehendere Begründung derselben wünschenswert.

Seit den grundlegenden Arbeiten Einsteins und insbesondere von Smoluchowskis über Brownsche Bewegung und Diffusion sowie über Konzentrationsschwankungen ist die Möglichkeit gegeben, über das Vorhandensein derartiger anziehender oder abstossender Kräfte Aufklärung zu erhalten.

Die experimentellen Untersuchungen von The Svedberg sowie von Perrin und ihren Schülern haben zu dem bedeutungsvollen Resultate geführt, dass die ultramikroskopischen Teilchen einer Kolloidlösung gerade dieselben Erscheinungen im sichtbaren Gebiete zeigen, die die kinetische Theorie bezüglich der Moleküle angenommen hat, ja, dass einem im Ultramikroskop sichtbaren Teilchen die gleiche kinetische Energie zukommt wie einer Gasmolekel bei gleicher Temperatur. In guter Übereinstimmung mit Berechnungen, die auf ganz anderen Gebieten liegen, konnte aus der räumlichen Zerteilung bewegter Ultramikronen und ihrer Ortsveränderung mit der Zeit die universelle Avogadrosche Konstante N berechnet werden.

Man darf also annehmen, dass das Boyle-Mariottsche Gesetz sich auf kolloide Lösungen mit normal elektrisch geladenen Teilchen übertragen lässt, und dass eine Bedingung seiner Gültigkeit, dass die Radien der Wirkungssphären klein sind gegen die mittleren Abstände, auch bei ihnen erfüllt ist[1]).

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, nach Abweichungen von dem Boyleschen Gesetz zu suchen und damit Anhaltspunkte für eventuell abstossende und anziehende Kräfte zu erhalten. Einen Weg in dieser Richtung hat The Svedberg zuerst eingeschlagen.

Die Zahl der Teilchen innerhalb eines optisch abgegrenzten Volumens ist geradeso wie bei den Gasmolekülen fortwährenden Schwankungen unterworfen. Im Falle der Gültigkeit des Boyleschen Gesetzes sind diese Schwankungen den Gesetzen der Wahrscheinlichkeitsrechnung unterworfen. Für diesen Fall gilt die v. Smoluchowskische Formel:

$$\overline{\delta} = \sqrt{\frac{2}{\pi \nu}},$$

wenn ν eine grosse Zahl, und:

$$\overline{\delta} = \frac{2\nu^k e^{-\nu}}{k!},$$

wenn ν eine kleine Zahl ist[2]).

Diese Formeln sind von Richard Lorenz und W. Eitel[3]) ausführlich abgeleitet worden.

Wenn das Sol nicht mit einem idealen Gase verglichen werden kann, sondern mit einem unvollkommenen, so müssen obige Ausdrücke mit $\sqrt{\frac{\beta}{\beta_0}}$ [4]) multipliziert werden, um den tatsächlich beobachteten Abweichungsgrad zu erhalten. Ist $\frac{\beta}{\beta_0} > 1$, so deutet das auf Anziehung der Ultramikronen, ist $\frac{\beta}{\beta_0} < 1$, so kann auf Abstossung geschlossen werden.

---

[1]) Eine übersichtliche Darstellung dieses Gebietes nebst Literaturangaben findet man bei A. Westgren, Arkiv för Math., Astr. och Fisik Bd. 11, Nr. 8 und v. Smoluchowski, Physikal. Zeitschr. 17, Heft 22 und 23 (1916).

[2]) Darin bedeutet $\overline{\delta}$ den Mittelwert der relativen momentanen Abweichung des Momentanwertes n vom Mittelwert ν und k die grösste ganze Zahl, welche gleich oder kleiner ist als ν.

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie 87, 293 u. 294 (1914).

[4]) Hierin bedeutet bei einem Gase β_0 die Kompressibilität des idealen Gases, β die Kompressibilität des unvollkommenen Gases.

Die bisherigen Untersuchungen haben folgendes ergeben:

Bei verdünnten Hydrosolen, Rauchteilchen und Mastixsolen usw. wurden von The Svedberg und anderen Forschern keine Anziehungs- oder Abstossungskräfte beobachtet; bei konzentrierteren zeigten sich Abweichungen. Lorenz und Eitel fanden $\frac{\beta}{\beta_0} < 1$ für Rauchteilchen, dasselbe fand Costantin für konzentrierte Gummiguttemulsionen[1]).

Bei grossen wie kleinen Submikronen in Goldhydrosolen und Suspensionen sind nach A. Westgren[2]) keine wesentlichen Abweichungen vom theoretischen $\bar{\delta}$-Wert zu beobachten.

Wir haben demnach in Solen und Suspensionen mit normal elektrisch geladenen Teilchen bei genügender Verdünnung keine Abweichungen vom normalen Zustand zu erwarten, und erst bei hohen Konzentrationen sind Wirkungen zu erkennen, die auf Abstossung schliessen lassen.

Ganz anders verhalten sich entladene Teilchen. Unmittelbar nach Elektrolytzusatz beginnt die Koagulation und erfolgt oft mit überraschender Schnelligkeit. Teilchenreiche Goldlösungen färben sich beinahe momentan Violett oder Blau, und ehe man Zeit hat, die Flüssigkeit in die Küvette des Ultramikroskops zu bringen, ist bereits ein grosser Teil der grünen Primärteilchen zu flockenartigen braunen Sekundärteilchen vereinigt.

Beruht dieser Vorgang nur auf Teilchendiffusion und „Zusammenkleben" der sich berührenden Teilchen, oder ziehen sich die Teilchen in gewissen Abständen schon an, noch ehe Berührung erfolgt, und wie gross sind diese Abstände?

Auf diese Frage werden wir gleich zurückkommen. Zuvor sei aber noch eine Betrachtung eingeschaltet, aus welcher hervorgeht, dass die normal elektrisch geladenen Kolloidteilchen bei ihren Bewegungen in der Flüssigkeit nicht zur Berührung kommen, sondern sich auf kleine Distanzen gegenseitig abstossen[3]).

Es lehrt die Erfahrung beim Eindampfen, Ausfrieren, auch bei der

---

[1]) Die von The Svedberg und Schülern beobachtete Abweichung ist nach ausführlichen Untersuchungen von A. Westgren auf eine Unvollkommenheit der optischen Abgrenzung im älteren Spaltultramikroskop zurückzuführen.

[2]) Loc. cit.

[3]) Diese Ausführungen stehen nicht in Widerspruch mit obigen Versuchsresultaten, denn die Abstossung kommt erst bei grosser Annäherung der Teilchen zustande, und hat auf die räumliche Verteilung bei verdünnter Kolloidlösung keinen Einfluss.

Ultrafiltration von elektrolytfreien Goldhydrosolen, dass schutzkolloidfreie Goldteilchen, die bis zur Berührung gebracht werden, selbst wenn sie nicht entladen sind, stets eine irreversible Teilchenvereinigung erleiden und aneinander haften. Wir können also mit einiger Sicherheit annehmen, dass die bis zur Berührung zusammenstossenden Teilchen auch aneinander haften bleiben, und das Schicksal einer jeden kolloiden Goldlösung würde, wenn keine Abstossung bestände, trotz der geringen Zahl der Momentstösse baldige Koagulation sein müssen, da die Brownsche Bewegung in sehr kleinen Bruchteilen einer Sekunde wieder völlige Durchmischung der Lösung herbeiführt, so dass die Gelegenheit zu Zusammenstössen sich fortwährend rasch erneuert.

Die Tatsache, dass hochrote kolloide Goldlösungen, auch wenn sie kein Schutzkolloid enthalten, jahrelang haltbar sein können, beweist, dass deren Ultramikronen eben nicht zur Berührung kommen, solange sie nicht durch äussere Einflüsse, wie Ultrafiltration u. dgl., gewaltsam einander genähert werden und normale elektrische Ladung tragen. Diese letztere verhindert die Berührung der Teilchen, sei es durch elektrostatische Abstossung bei sehr grosser Annäherung oder durch Ausbildung der elektrischen Doppelschicht[1]).

Bei entladenen Teilchen entfällt dieses Hindernis der Teilchenvereinigung, und das Spiel der Koagulation beginnt unmittelbar nach Elektrolytzusatz.

Hier ergibt sich die Möglichkeit, aus der Koagulationsgeschwindigkeit Schlussfolgerungen auf vorhandene Anziehungskräfte zu ziehen. Voraussetzung ist allerdings, dass die Entladungsgeschwindigkeit sehr gross ist, dass sie also bei der Koagulation gegenüber der langsameren Teilchendiffusion nicht in Betracht kommt. Dass dies bei genügendem Elektrolytzusatz der Fall ist, ergibt sich aus den Ausführungen, Abschnitt II.

Macht man die Annahme, dass die elektrisch neutralen Einzelteilchen von Anziehungssphären vom Radius R umgeben sind, derart, dass je zwei Teilchen, deren Sphären sich schneiden, infolge der Attraktion sich momentan vereinigen und aneinander haften bleiben, so muss die Grösse dieser Sphären von Einfluss auf die Koagulationsgeschwindigkeit sein. (Vgl. Fig. 1 und 2.)

Denn die Wahrscheinlichkeit, dass zwei oder mehr Teilchen in einem gegebenen Moment in dem schraffierten Volumen $v = \frac{4}{3} R^3 \pi$ zusammentreffen, muss um so grösser sein, je grösser v ist. In diesem Moment wird also ein berechenbarer Bruchteil der Gesamtzahl der

[1]) Vgl. v. Smoluchowski, Zeitschr. f. physik. Chemie **92**, 132 (1917).

Teilchen N sich vereinigen; ebenso muss infolge der durch die Brownsche Bewegung herbeigeführten Durchmischung der Flüssigkeit in den folgenden Zeitabschnitten ein um so grösserer Bruchteil verschwinden, je grösser der Radius R ist.

Gelingt es, die Teilchen momentan zu entladen, so wird die Geschwindigkeit der Koagulation bestimmt sein durch die infolge des Zusammentreffens innerhalb der Wirkungssphäre erfolgende Momentkoagulation und in der Folge durch die Zeit, welche die Einzelteilchen benötigen, durch Brownsche Bewegung in jene Sphäre zu gelangen. Man darf also erwarten, dass die Koagulationsgeschwindigkeit abhängig ist von der Grösse der Attraktionsradien wie von der Geschwindigkeitskonstante D der Brownschen Bewegung.

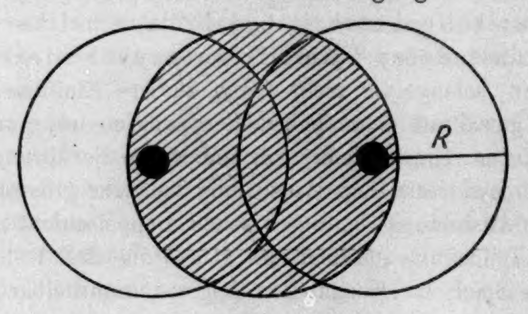


Fig. 1.



Fig. 2.

Ich habe mich im Februar 1916 schriftlich an v. Smoluchowski gewandt, mit der Bitte, auf Grund einer derartigen Annahme die Abnahme der Zahl der ursprünglichen Primärteilchen mit der Zeit zu berechnen, nachdem ich mich vorher überzeugt hatte, dass bei der schnellen Koagulation genügend gleichartiger Goldlösungen reproduzierbare Resultate zu erhalten waren, und dass eine annähernde Bestimmung der Abnahme der Teilchenzahl mit der Zeit durchaus möglich ist.

v. Smoluchowski ist diesem Wunsche nicht nur in bereitwilligster Weise nachgekommen[1]), sondern hat noch weit darüber hinaus eine Theorie der Koagulation entwickelt, die wohl als eine der wichtigsten Grundlagen der künftigen Forschung auf diesem Gebiete der Kolloidphysik und -chemie gelten darf.

---

[1]) Abweichend von obiger Annahme hat v. Smoluchowski seinen Rechnungen die Voraussetzung zugrunde gelegt, dass zwei Teilchen sich dann vereinigen, wenn der Mittelpunkt des einen in die Attraktionssphäre des anderen gelangt. Wenn $\frac{R}{r} = 2$, tritt also Vereinigung bei Teilchenberührung ein.

Die hier beschriebenen Versuche enthalten eine erste Bestätigung seiner Theorie.

II. Versuche, bei welchen die Farbänderung als Indikator diente.

A. Die schnelle Koagulation.

Es war mir zunächst darum zu tun, die wichtigsten Gesetzmässigkeiten des zeitlichen Verlaufes der Koagulation kolloider Goldlösungen festzustellen, ohne allzuviel Zeit auf Auszählung der Einzelteilchen verwenden zu müssen.

Bekannt war die Wertigkeitsregel, ferner insbesondere durch die Versuche von Burton und The Svedberg, dass die Kolloidteilchen sich allmählich entladen lassen, und dass nahe dem isoelektrischen Punkt Teilchenvereinigung stattfindet; dann durch Versuche von Galecki, Ellis und Powis, dass bei der Elektrolytkoagulation die Ultramikronen sich bereits langsam vereinigen, lange bevor sie vollständig entladen sind. Auch sind zuweilen Umladungen der Teilchen beobachtet worden, die der Koagulation unter Umständen hinderlich sein müssen.

Andererseits musste man erwarten, dass bei Anwendung von wohl definierten kolloiden Goldlösungen bestimmter Goldkonzentration das Maximum der Koagulationsgeschwindigkeit mit verschiedenen Elektrolyten zu erreichen sein müsste, und zwar bei genügend hohen Elektrolytkonzentrationen, weil bei hoher Konzentration eine möglichst momentane und weitgehende Entladung zu erzielen ist und dann das Hindernis, das sonst der Teilchenvereinigung entgegensteht, unmittelbar nach Elektrolytzusatz beseitigt wird. Dies liess sich tatsächlich erreichen.

Als Mass für die bis zu einem gewissen Grade vorgeschrittene Koagulation wählte ich die Farbänderung, welche hochrote, schutzkolloidfreie kolloide Goldlösungen bei Elektrolytzusatz erleiden und werde im folgenden als Koagulationszeit $t_{(VR)}$ die in Sekunden gemessene Zeit bezeichnen, welche vom Moment des Elektrolytzusatzes bis zum Eintritt einer bestimmten, leicht zu erkennenden Farbänderung in Violettrot verfliesst[1]). Vorversuche zeigten, dass die gewählte Farbe dem Verschwinden von $^2/_3$—$^3/_4$ der vorhandenen Primärteilchen entspricht, dass dann also die Koagulation schon ziemlich weit vorgeschritten ist. Grosse Genauigkeit darf man von diesen Versuchen nicht erwarten, aber sie lassen die wichtigsten Gesetze schon recht gut erkennen.

[1]) Bei einiger Übung ist die gewählte Nuance — Eintritt des ersten Strichs in Blau — leicht zu erkennen, namentlich wenn man sich Standards durch Unterbrechung der Koagulation z. B. mit Gummi arabicum herstellt.

B. Verfahren und Versuchsresultate.

Variation der Elektrolytkoagulation.

Je 10 ccm einer bestimmten hochroten kolloiden Goldlösung wurden mit 40 ccm Wasser in einen weithalsigen Titrierkolben gebracht, hierzu wurden 50 ccm einer verdünnten Elektrolytlösung, bestehend aus $\left\{\begin{array}{l} a \text{ ccm Normallösung} \\ (50-a) \text{ ccm } H_2O \end{array}\right.$, möglichst plötzlich unter heftigem Umschwenken des Kolbens hinzugefügt. Man wartete dann, bis die Nuance Violettrot eingetreten war und notierte die zugehörige Zeit $t_{(VR)}$. Variiert wurde also nur der Elektrolytgehalt, alle anderen Verhältnisse blieben konstant.

1. Koagulation mit Kochsalz.

$\left\{\begin{array}{l} 10 \text{ ccm } AuF_{19} \\ 40 \;\; " \;\; H_2O \end{array}\right.$. $\left\{\begin{array}{l} a \text{ ccm norm. } NaCl \\ (50-a) \text{ ccm } H_2O \end{array}\right.$

Tabelle 1.

NaCl a	$t_{(VR)}$ in Sekunden
0·5	Purpur nach 2·5 Minuten
1·0	12 Sekunden
2·0	7·2 "
5	7 "
5	7 "
7·5	6·5 "
10	7 "
10	7 "
15	6 "
20	6—7 "
30	7·5 "
50	7 "
5 ccm einer 10%igen Lösung	12·5 Sekunden

2. Koagulation mit $SrCl_2$.

Die Versuchsreihe II war 3 Tage später als I mit derselben Goldlösung AuF_8 ausgeführt worden wie I, aber mit $^1/_{10}$-norm. Strontiumchlorid als Stammlösung. Die beiden Reihen gehören also zusammen.

Der erste Wert der Spalte I fällt stark aus der Versuchsserie heraus und ist daher mit einem Fragezeichen bezeichnet worden. Die übrigen schliessen sich der Koagulationskurve gut an.

Die Versuchsreihe der Spalte III war mit einem beträchtlich feineren Goldhydrosol F_{31} durchgeführt worden und hatte dementsprechend viel kürzere Koagulationszeiten.

$\begin{cases} 10 \text{ ccm } AuF_8 \\ 40 \text{ „ } H_2O \end{cases}$ $\begin{cases} a \text{ ccm norm. } SrCl_2 \\ (50-a) \text{ ccm } H_2O \end{cases}$

Tabelle 2.

$SrCl_2$ a ccm	I $t_{(VB)}$ in Sekunden für AuF_8	II $t_{(VB)}$ in Sekunden für AuF_8	III $t_{(VB)}$ für F_{81}
0·075	—	Nach 1 Std. keine Veränderung	—
0·1	> 135?	> 40 Minuten	77
0·125	—	1020 Sekunden	—
0·166	—	20·5	10
0·20	—	10—15	—
0·25	8	—	4·5
0·5	6	4	2·5
0·75	5—7	—	—
1·0	6	6	2·5
2·5	—	—	2·5
5·0	4	—	2·25
7·5	5	—	—
10·0	5—7	—	—
25·0	6	—	—
50·0	15	—	—

3. Koagulation mit Chlorwasserstoff.

$A \begin{cases} 10 \text{ ccm } Au_H \\ 40 \text{ „ } H_2O \end{cases}$ $B \begin{cases} a \text{ ccm norm. } HCl \\ (50-a) \text{ ccm } H_2O \end{cases}$

Tabelle 3.

a ccm	I $t_{(VB)}$ für Au_H	II $t_{(VB)}$ für $Au_{F_{90}}$
0·1	—	nach 3 Minuten unverändert
0·5	65 / 40—45	—
1·0	20 / 26	6
5·0	12 / 13—15	5
10	9 / 10	5·7
25	10 / 12	5·5
50	8—10	—
50 ccm konz. HCl	13—15	5

Die Versuche der Serie I wurden mit einem hochroten, etwas grobteiligen Goldsol Au_H ausgeführt, das keine sehr schönen Farbübergänge zeigte: die Koagulation mit 1—10 ccm Normal-Strontiumchloridlösung verlief hier langsamer als vorher in 9—14 Sekunden. Zu ähnlichen Werten gelangte man auch mit Salzsäure höherer Konzentration.

Serie II wurde mit dem feinteiligeren $Au_{F_{90}}$ ausgeführt, einer Lösung, deren schnelle Koagulation mit Strontiumchlorid annähernd 6 Sekunden betrug in Übereinstimmung mit den Werten der Spalte II $t_{(VR)}$ für Salzsäure (bei $a = 1$ bis 50 ccm).

4. Versuche mit Aluminiumnitrat und Thoriumnitrat.

Die Lösungen dieser Salze enthalten die mehrwertigen Kationen $Al^{\cdots}$ und $Th^{\cdots\cdot}$ und sind daher durch sehr kleine Schwellenwerte ausgezeichnet, besitzen auch die Eigentümlichkeit, in mässigen Konzentrationen negative Kolloide umzuladen, unterliegen ferner der Hydrolyse, die zur Bildung schützender basischer Salze und kolloider Oxyde führen kann. Bei ihrer Verwendung zur Bestimmung der Koagulationszeiten sind daher allerlei Komplikationen zu erwarten, die auch anfangs tatsächlich eingetreten sind.

Man muss die Anwendung alkalihaltiger Goldhydrosole vermeiden, welche infolge der Bildung kolloider Oxyde zur Entstehung von purpurnen Niederschlägen (Analoga des Cassiusschen Purpur) führen können und hat womöglich für einen kleinen Säureüberschuss in der Goldlösung Sorge zu tragen. Die Lösungen der Salze müssen aus reinen Substanzen ganz frisch bereitet und am besten möglichst konzentriert zur Verwendung kommen. Namentlich bei Thoriumnitrat zeigte sich die Neigung zur Bildung sehr wirksamer Schutzkolloide, die die Koagulation ganz oder teilweise verhinderten.

Nach Überwindung einiger Schwierigkeiten dieser Art hat Herr J. Reitstötter, den ich zur Ausführung dieser Versuche veranlasste, recht gute Resultate erhalten. J. Reitstötter stellte eine grössere Menge einer schwach sauren kolloiden Goldlösung $Au_{HS_{180}}$ nach einer neuen Modifikation des Keimverfahrens her[1]) und verwandte dieselbe zu Koagulationsversuchen mit verschiedenen Elektrolyten (Chlornatrium, Strontiumchlorid, Aluminium- und Thoriumnitrat)[2]); seine zuletzt er-

---

[1]) Göttinger Nachrichten 22. Juli 1916 und J. Reitstötter, Inaug.-Dissert. Göttingen. (Noch nicht gedruckt.)

[2]) Bei $Na^{\cdot}$, $Sr^{\cdot\cdot}$, $Th^{\cdots\cdot}$ wurden Äquivalent-Normallösungen, bei $Al^{\cdots}$ solche und $^1/_{100}$-norm. Lösungen verwendet.

haltenen Resultate sind hier in Fig. 3 als Kurven wiedergegeben, gemeinsam mit den Resultaten der Tabellen 1 und 2.

Stets wurde verwendet:

$A \begin{cases} 10 \text{ ccm } Au_{HS_{180}} \\ 40 \;\text{„}\; H_2O \end{cases}$ $\quad B \begin{cases} a \text{ ccm Elektrolytlösung} \\ (50 - a) \text{ ccm } H_2O \end{cases}$

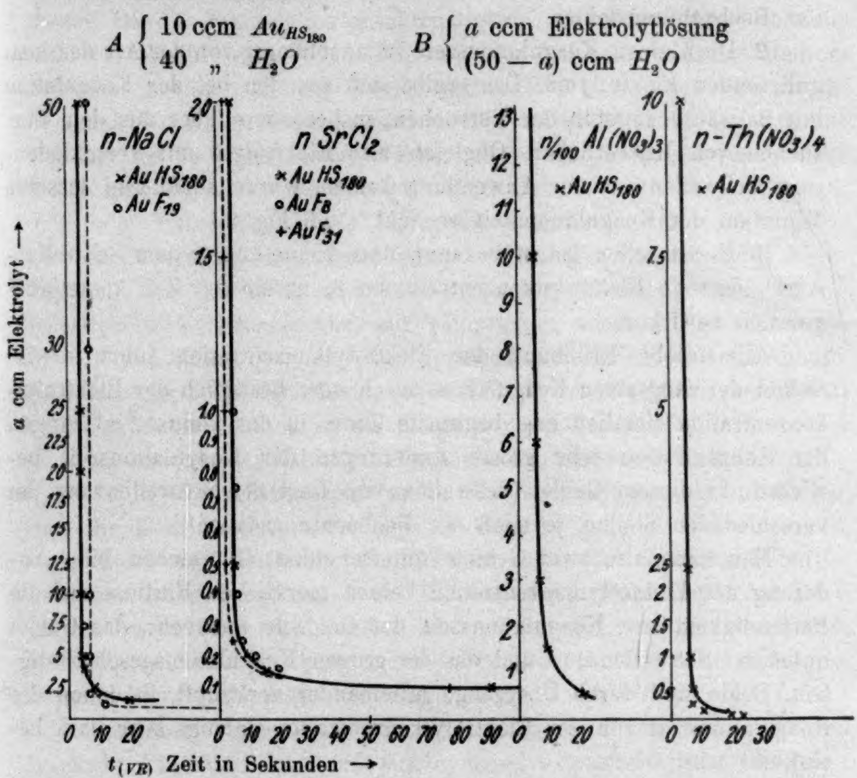


Fig. 3.

Das Wasser war zweimal destilliert, das zweite Mal über Kaliumpermanganat unter Kondensation im Goldkühler. Als Koagulationszeit $t_{(VR)}$ wurde für die in die Kurventafel nicht oder nur teilweise aufgenommenen höheren Konzentrationen von Kochsalz, Strontiumchlorid usw. stets annähernd 4 Sekunden gefunden[1]).

C. Zusammenfassung.

1. Als wichtigstes Resultat dieser Versuche ergibt sich die Erkenntnis, dass jede reine kolloide Goldlösung, die in bestimmter Konzentration (Teilchenzahl) zur Verwendung kommt, ein Gebiet kleinster

[1]) Für die Konzentrationen $\begin{cases} a = 5 - 50 \text{ ccm } n \text{ bei } SrCl_2 \text{ und } NaCl \\ 0{\cdot}3 - 30 \;\text{„ „ „}\; Al(NO_3)_3 \\ 10 - 20 \;\text{„ „ „}\; Th(NO_3)_4 \end{cases}$

Koagulationszeit besitzt, das schon bei mässigen Elektrolytkonzentrationen erreicht wird und sich über weite Bereiche derselben erstreckt. Die kleinen Abweichungen von diesem Gesetze liegen durchaus innerhalb der Beobachtungsfehler.

2. Die kleinste Koagulationszeit ist unabhängig von der Art des koagulierenden Elektrolyten. Das ergibt sich aus den bei der Koagulation mit Salzsäure angeführten Versuchen, insbesondere aber aus den Versuchen von Reitstötter. Obgleich also Elektrolyte mit verschiedenstem Schwellenwert zur Anwendung kamen, wurde annähernd dasselbe Minimum der Koagulationszeit erreicht. (Vgl. Fig. 3.)

3. Es ist schon längst bekannt, dass kleine „unter dem Schwellenwert“ liegende Elektrolytkonzentrationen in absehbarer Zeit keine Koagulation bewirken.

Allmähliche Erhöhung der Elektrolytkonzentration führt in das Gebiet der langsamen Koagulation durch eine bezüglich der Elektrolytkonzentration ziemlich eng begrenzte Zone, in der kleine Änderungen der Konzentration sehr grosse Änderungen der Koagulationszeit bewirken. In diesem Gebiet (Schwellenzone) liegt der Schwellenwert [an verschiedenen Stellen, je nach der Beobachtungsdauer[1])].

Man kann also zwei Gebiete unterscheiden, in welchen eine Änderung der Elektrolytkonzentration keinen merklichen Einfluss auf die Beständigkeit bzw. Koagulationszeit der Goldsole ausüben: das Gebiet unter der Schwellenzone und das der grossen Koagulationsgeschwindigkeit. Beide sind durch Übergänge miteinander verknüpft, in denen die Koagulationszeit von der Elektrolytkonzentration anfangs sehr stark beeinflusst wird.

Isoelektrischer Punkt und kritisches Potential.

Diese Resultate erscheinen vielleicht überraschend, wenn man bedenkt, dass einige der verwendeten Elektrolyte die Fähigkeit besitzen, bei gewissen Konzentrationen die Goldteilchen umzuladen; man sollte erwarten, dass das Minimum der Koagulationszeit sich nur über solche Konzentrationsgebiete erstreckt, bei welchen der isoelektrische Punkt Hardys erreicht wird, während beiderseits desselben mit zunehmender

[1]) Ob man (wie manche Forscher wohl wollen) bei beliebig langer Beobachtungsdauer die Schwellenzone beliebig weit in ein Gebiet noch langsamerer Koagulation ausdehnen kann, lässt sich wohl kaum entscheiden, da bei sehr ausgedehnter Beobachtungszeit unbekannte Faktoren die Stabilität eines Hydrosols viel mehr beeinflussen als die Konzentration einer kleinen Menge hinzugefügten Salzes; obige Betrachtung bezieht sich auf die gewöhnliche Versuchsanordnung, wo die Beobachtungszeit kaum über einige Tage ausgedehnt wird.

Potentialdifferenz zwischen Teilchen und Medium die Koagulationszeit wieder ansteigen müsste. Nun hat Fr. Powis[1]) gezeigt, dass Ähnliches wie bei meinen Versuchen auch bei Ölemulsionen eintritt: auch bei diesen ist die Koagulationsgeschwindigkeit innerhalb weiter Bereiche dieselbe, obgleich die Potentialdifferenz der Teilchen gegen das Medium zwischen gewissen kleinen Werten schwanken kann. Nach Powis ist demnach die Koagulationsgeschwindigkeit beinahe unabhängig von der Ladung der Teilchen, sobald dieselbe unter ein gewisses kritisches Potential (bei Öl und Wasser $\pm$ 0·03 Volt) sinkt.

Sehr kleine elektrische Ladungen beeinflussen also nicht mehr bemerkenswert die Koagulationsgeschwindigkeit. So merkwürdig dieses Ergebnis auch zunächst erscheinen mag, so steht es in gutem Einklang mit Powis' Versuchen und mit zahlreichen anderen Erscheinungen, die er auf Grund der von ihm betonten Auffassung erklären konnte, während sie nach der Hardyschen Lehre vom isoelektrischen Punkt kaum zu deuten waren, so die Existenz einer breiten Fällungszone bei der gegenseitigen Ausfällung entgegengesetzt geladener Kolloide.

Meine Versuchsresultate wären also nach Powis so zu deuten, dass die Koagulationsgeschwindigkeit dann die grössten Werte erreicht, wenn die Potentialdifferenz Gold-Wasser unter das kritische Potential gesunken ist, gleichgültig ob die Teilchen dann noch eine kleine Restladung tragen oder nicht, und es ist von Interesse, die einer bestimmten Elektrolytkonzentration entsprechende Potentialdifferenz mit den zugehörigen Koagulationszeiten zu vergleichen.

Geeignetes Versuchsmaterial findet sich in einer Publikation von A. Galecki[2]), und da er mit Goldhydrosolen gearbeitet hat, die genau nach dem gleichen Verfahren hergestellt waren wie die von mir benutzten Au_F, so scheint mir ein Vergleich mit seinen Versuchen erlaubt, um so mehr als es sich hier nur um eine vorläufige Orientierung handelt.

A. Galecki hat die elektrische Überführung von Goldteilchen nach Zusatz von Elektrolyten in einer U-Röhre gemessen, die Geschwindigkeit u der anodischen Überführung festgestellt und diese Werte in Tabellen eingetragen. Da nach der Formel:

$$\varepsilon = \frac{4\pi\eta u}{\varkappa . \chi}$$

bei sonst gleichbleibenden Verhältnissen die Potentialdifferenz ε dem u

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **89**, 179 (1915). Über Potentialdifferenzen ib. Seite 91.

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **74**, 199—203 (1912).

proportional ist, so geben die Versuche ein gutes Bild für die Abnahme der letzteren mit steigendem Elektrolytgehalt.

Ich gebe hier einen Auszug aus Tabelle 15[1]), die die Koagulation des Goldhydrosols $Au_{\text{II}F}$ mit Strontiumchlorid betrifft.

Tabelle 4.

I	II	III	IV
Millimol 10^3 $^1/_2 SrCl_2$ pro 25 ccm $Au_{\text{II}F}$	ccm Normallösung $SrCl_2$ auf 1000 ccm	$u \cdot 10^5$	Färbung nach 15 Min. (*Galecki*, S. 181)
0·00	0	+ 13·5	rot
2·99	0·12	+ 10·5	„
12·49	0·5	+ 5·4	„
24·98	1·0	+ 5·0	violett-blau
28·93	1·15	+ 4·9	blau
31·50	1·26	+ 4·9	„
74·94	3·0	+ 2·5	—
99·9	4·0	+ 1·9	—
149·88	6·0	?	isoelektrisches Gebiet
299·76	12	?	isoelektrisches Gebiet
599·52	24	— 1·07	—
749·09	30	— 3·20	—

Einen bequemen Vergleich dieser Resultate mit den meinen ermöglicht Fig. 4, in der der Koagulationsverlauf der Lösung $Au_{F_{31}}$ mit Strontiumchlorid graphisch dargestellt ist (vgl. Tabelle 2, Spalte III) unter Einfügung der von Galecki beobachteten u-Werte.

In Übereinstimmung mit Powis zeigt sich, dass das Gebiet schneller Koagulation schon erreicht ist, wenn die Teilchen noch schwach elektrisch geladen sind. Die Verhältnisse liegen aber doch etwas anders als bei Ölemulsionen, insofern als dort die Erniedrigung von 0·04 auf 0·03 Volt genügt, um dieses Gebiet zu erreichen, während bei kolloidem Gold dazu eine viel weitgehendere Entladung der Ultramikronen erforderlich ist, entsprechend einer Erniedrigung der Potentialdifferenz auf etwa den fünften Teil des ursprünglichen Wertes. Diese kleine Restladung, sei sie nun positiv oder negativ, stört den Koagulationsverlauf in keiner Weise.

Es ist wohl möglich, dass die Primärteilchen im Moment der Durchmischung auch bei höheren Elektrolytkonzentrationen entladen werden und dass die gebildeten Sekundärteilchen sich erst nachträglich auf-

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **74**, 201 (1912).

laden, etwa durch Adsorption von positiven Wasserkolloiden. Die Überführungsversuche erfordern viel Zeit, und die Koagulation ist dann schon weit vorgeschritten.

Es wäre vielleicht zweckmässig, als kritisches Potential nicht das zu bezeichnen, bei welchem die langsame Koagulation in eine schnelle übergeht, sondern das dem Schwellenwert entsprechende, bei welchem die langsame Koagulation eben einsetzt. Die Bedeutung des Punktes wäre dann die, dass die abstossenden Kräfte in ihrer Wirkung soweit herabgesetzt sind, dass ein wenn auch kleiner Bruchteil der Gesamtmomentstösse zur Wirkung kommt, d. h. dass in ihm Teilchenvereinigung eintritt [1]).

Derartige Untersuchungen werden vielleicht zu einer wichtigen Charakterisierung der Beständigkeitsbedingungen der Hydrosole gegen Elektrolyte führen;

Koagulation mit $SrCl_2$

a ccm n-$SrCl_2$ in 1000 ccm →

$u = -3{,}2 \cdot 10^{-5}$

$u = -1{,}1 \cdot 10^{-5}$

isoelektrisches Gebiet

$u = 1{,}9 \cdot 10^{-5}$

$u = 2{,}5 \cdot 10^{-5}$

$u = 4{,}9 \cdot 10^{-5}$

$u = 5{,}0 \cdot 10^{-5}$

$t_{(VR)}$ →

Fig. 4.

[1]) Die allmählich erfolgende Koagulation der Hydrosole über dem Schwellenwert macht es wahrscheinlich, dass die Teilchenladungen nicht ganz konstant sind, sondern gewissen, wenn auch kleinen Schwankungen unterworfen. Diejenigen Teilchen, welche bei ihrem Zusammenstoss, wenn auch vorübergehend, unter ein bestimmtes Potential entladen sind, das also tiefer liegt als das durchschnittliche, werden sich dann irreversibel vereinigen. Dass diese Schwankungen nicht gross sind, geht daraus hervor, dass die normal geladenen Teilchen keinerlei Koagulation unterworfen sind, während doch stets langsame Koagulation eintreten müsste, wenn ein Bruchteil der Gesamtzahl auch nur vorübergehend beträchtlich unter das kritische Potential entladen wäre.

denn je höher das so charakterisierte kritische Potential liegt, um so geringere Widerstände anderer Art stellen sich der Koagulation entgegen, während andererseits bei Kolloiden, welche auch im isoelektrischen Punkt stabil sind (einige hydrophile Kolloide), andere Stabilitätsursachen (Wasserhüllen usw.) massgebend sind als die der elektrischen Ladung, indem auch im unelektrischen Zustand keinerlei nachweisbare Anziehung zwischen ihnen besteht.

Als Schutzkolloide haben sie die Fähigkeit, die erwähnte Eigenschaft auch auf elektrolytempfindliche Ultramikronen zu übertragen.

Man wird demnach [ähnlich wie späterhin aus der maximalen Koagulationsgeschwindigkeit bei weitgehender Entladung (bzw. den daraus berechneten R vgl. Abschnitt III), wenn jene für reine Metallkolloide genügend charakterisiert sein wird] aus der Lage des kritischen Potentials eines kolloiden Metalls auf das Vorhandensein derartiger Schutzstoffe oder „Schutzhüllen" schliessen können.

Die Teilchenattraktion der Metalle kann also in zweierlei Weise aufgehoben oder herabgesetzt werden: einmal durch elektrische Ladung, dann auch durch Schutzhüllen, und das ist bei Bestimmung der Koagulationsgeschwindigkeit sehr wohl zu beachten; denn nur bei reinen Teilchen der Metallkolloide wird man aus der Abnahme der Teilchenzahl mit der Zeit nicht zu kleine Werte für $\frac{R}{r}$ erhalten. (Vgl. Abschnitt III.)

Andererseits darf man erwarten, dass bei vollkommen reinen kolloiden Metallen durch Bestimmung des kritischen Potentials und des Radius der Attraktionssphäre neue charakteristische Merkmale für die betreffenden Kolloide aufgefunden werden können oder dass sich wichtige Beziehungen zwischen beiden werden finden lassen.

D. Änderung der Goldkonzentration.

Eine Anzahl Versuche bezweckten den Einfluss der Goldkonzentration auf die Koagulationszeit zu ermitteln. Es wurden die Elektrolytkonzentrationen konstant gehalten, die Goldkonzentrationen variiert Tabelle 5) und die Zeit bestimmt, in welcher die Farbänderung int Violettrot eintrat. Diese Versuche ergaben keine sehr befriedigenden Resultate, da die Farbennuancen verschieden konzentrierter Goldhydrosole schlecht miteinander vergleichbar sind und die Qualität des Verdünnungswassers grossen Einfluss auf die Koagulationszeit ausübt. Immerhin lässt sich erkennen, dass die Koagulationszeit annähernd proportional der Verdünnung wächst.

Tabelle 5.

Mischungsverhältnisse.

Verdünnungsgrad der Goldlösung	ccm *Au*	ccm H_2O	ccm Elektrolyt (*a*)	Volumen der Flüssigkeit
I	10	0	2	12
III	10	20	6	36
V	10	40	10	60
X	10	90	20	120
XX	10	190	40	240

Fig. 5[1]) erhält einige der erhaltenen Werte für $t_{(VR)}$. Exaktere Ergebnisse sind von der Teilchenzählung zu erwarten. In der Tat wurde

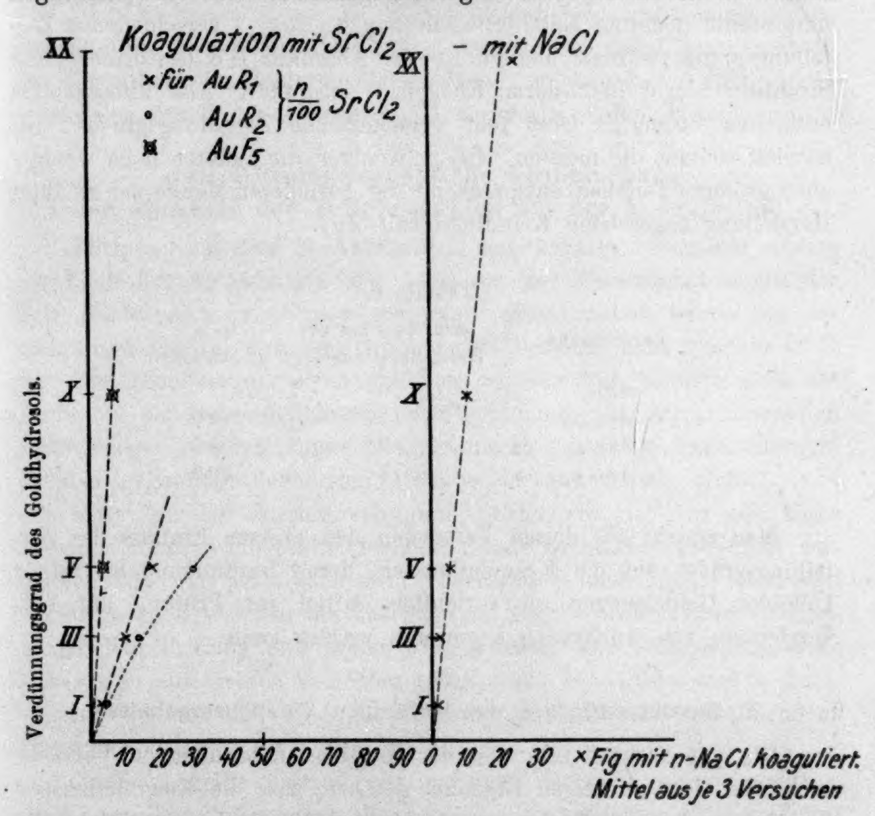


Fig. 5.

[1]) Alle Hydrosole waren hochrot mit Ausnahme von R_2, dessen Farbe unrein rot erschien, daher die Veränderung namentlich in starker Verdünnung schwer erkennbar; darauf ist wohl die starke Krümmung der Kurve zurückzuführen.

[2]) Statt ×*Fig* lies ×F_{19}.

durch eine später zu erwähnende Untersuchung von A. Westgren und J. Reitstötter die oben erwähnte Gesetzmässigkeit bestätigt.

In wenigen vorläufigen Experimenten wurde versucht, den Einfluss der Temperatur (18 und 80°) auf die Koagulationszeit t_{VR} kennen zu lernen. Es zeigte sich eine Änderung annähernd entsprechend der Zähigkeitsänderung des Mediums, also durchaus nicht vergleichbar mit dem Temperatureinfluss auf chemische Reaktionen.

E. Einfluss des Zerteilungsgrades.

Eine Keimflüssigkeit $Au_{R_{80}}$, sowie drei nach dem Keimverfahren hergestellte hochrote kolloide Goldlösungen (Au_{Hyx}) verschiedenen Zerteilungsgrades wurden, ähnlich wie im Abschnitt IIB beschrieben, mit Strontiumchlorid (0·05-norm. Endgehalt) koaguliert. Alle Flüssigkeiten enthielten 30 mg/St. Gold sehr verschiedenen Zerteilungsgrades. Au_P enthielt weitaus die meisten, Au_{Hyx_7} weniger, die anderen noch weniger aber grössere Teilchen entsprechend der geringeren Menge der zu ihrer Herstellung zugesetzten Keimflüssigkeit Au_P.

Tabelle 6.

Bezeichnung	ccm Au_P bei der Herstellung zugefügt	$t_{(VR)}$[1] in Sekunden
$Au_{P_{80}}$	—	< 1
Au_{Hyx_7}	7	2·5
Au_{Hyx_3}	3	4·5
Au_{Hyx_1}	1	20·0

Man ersieht aus diesen Versuchen den grossen Einfluss des Zerteilungsgrades auf die Koagulationszeit, deren Bestimmung bei reinen kolloiden Goldlösungen als vorläufiges Mittel zur Prüfung auf Vorhandensein von Amikronen angewandt werden kann.

F. Zusammenfassung der bisherigen Versuchsergebnisse.

Die auf Farbänderung bei der Koagulation beruhenden Versuche haben zu dem wichtigen Ergebnis geführt, dass die Koagulationszeit $t_{(VR)}$ bei genügender Elektrolytkonzentration ein Minimum erreicht, das innerhalb der Versuchsfehler in weiten Grenzen unabhängig ist von der Konzentration und Art des fällenden Elektrolyten. Sie ist dann nur abhängig von der Zahl und Grösse der vorhandenen Goldteilchen und

[1]) Mittelwert aus 2—3 Versuchen.

von der Zähigkeit des Mediums, aber unabhängig von chemischen Wirkungen der Elektrolyte[1]).

Es sind demnach Einflüsse der Natur der fällenden Salze, die bei der langsamen Koagulation (z. B. bei der Bestimmung des Schwellenwertes) so sehr zur Geltung kommen, hier ausgeschaltet und nur solche rein physikalischer Natur bestimmend für den Koagulationsverlauf.

Man darf annehmen, dass bei ausreichender Elektrolytkonzentration eine genügende Entladung gleich nach Durchmischung der Flüssigkeit erreicht wird, und dass die Teilchendiffusion dann das Tempo der Koagulation bestimmt.

Die Ergebnisse dieses Abschnittes ermutigten zu einem eingehenden Studium der Koagulation unter Anwendung des Ultramikroskops zur Ermittlung der Änderung der Teilchenzahlen mit der Zeit. Diese bilden den Inhalt des Abschnitts III der vorliegenden Abhandlung.

III. Ultramikroskopische Untersuchung der Abnahme der Teilchenzahlen bei der Koagulation.

Entsprechend dem in Abschnitt II entwickelten Programm wandte ich mich der Aufgabe zu, die Abnahme der Primärteilchen mit der Zeit festzustellen. Erst nach Abschluss dieser Arbeit wurde mir die endgültige Theorie von Smoluchowskis bekannt, nach welcher nicht nur die Abnahme der Primärteilchen mit der Zeit, sondern auch die Änderung der Gesamtteilchenzahl zur Berechnung der Attraktionsradien herangezogen werden kann. Die Bestimmung der Gesamtteilchenzahl ist aber gegenüber der ersten Aufgabe verhältnismässig einfach, und ich hätte mir bei Beschränkung auf die letztere viel Zeit und Mühe ersparen können. Immerhin erscheint dieser Arbeitsaufwand nicht vergeblich, da wir jetzt über zwei voneinander unabhängige Methoden verfügen, nach welchen die Theorie von Smoluchowskis einer experimentellen Prüfung unterzogen werden kann. Der letzteren Methode haben sich auf meinen Vorschlag später Arne Westgren und J. Reitstötter bedient und sind verhältnismässig rasch zu recht schönen Resultaten gelangt.

Meine Aufgabe bestand also zunächst darin, in einer gegebenen Goldlösung möglichst genau die Zahl der vorhandenen Primärteilchen festzustellen, diese Lösung mit genügendem Elektrolytüberschuss zu koagulieren, die Koagulation in bestimmten Zeitabschnitten zu unter-

[1]) Es ist hier abgesehen von dem Einfluss etwa vorhandener Verunreinigungen, die, wenn sie den Charakter von Schutzkolloiden besitzen, die Gesetzmässigkeit verdecken würden.

brechen und die Zahl der noch vorhandenen Primärteilchen neben den entstandenen Sekundärteilchen festzustellen.

Gerade diese letztere Aufgabe ist besonders schwierig, da die Doppelteilchen und die mehrfachen heller leuchten als die ursprünglichen Primärteilchen, und dann, wenn sie ausserhalb der hellerleuchteten Schicht des Ultramikroskops liegen, Primärteilchen vortäuschen können. Auch ist zur korrekten Unterscheidung einige Übung erforderlich und genügende Zeit, um sie wenigstens 2—3 Sekunden beobachten zu können, ehe sie das Gesichtsfeld verlassen.

Ich habe daher die bisherigen ultramikroskopischen Einrichtungen im Laufe meiner Untersuchungen etwas abgeändert: der Beobachtungsraum im Spaltultramikroskop wurde bedeutend vergrössert (von 300 μ^3 auf 30 bis 40000 μ^3) und der erleuchtete Raum scharf gegen den dunklen abgegrenzt.

Weitere Vorbedingungen für die erfolgreiche Durchführung der Aufgabe waren:

1. Anwendung von gleichteiligen, von Amikronen freien Goldhydrosolen;

2. Koagulation mit einer genügenden Menge Elektrolyt, um das Minimum der Koagulationszeit zu erreichen;

3. Unterbrechung der Koagulation durch ein wirksames Schutzkolloid.

A.

1. Die Goldlösungen und deren Koagulation.

Die Goldlösung musste, wie erwähnt, möglichst gleichteilig und frei von Amikronen sein. Frühere Koagulationsversuche haben öfter ergeben, dass anfangs eine scheinbare Teilchenvermehrung statt der erwarteten -verminderung eintrat, oder dass die Teilchenzahl zunächst konstant blieb.

Wie G. Wiegner und A. Galecki[1]) feststellten, ist dies auf Vorhandensein von Amikronen zurückzuführen, deren Vereinigung zum Auftreten von sichtbaren Submikronen Veranlassung gibt, oder die sich an grössere Teilchen anlagern.

Eine neue in Gemeinschaft mit J. Reitstötter ausgearbeitete Modifikation des Keimverfahrens[2]) liefert aber hochrote Goldlösungen,

---

[1]) A. Galecki, Zeitschr. f. anorg. Chemie 74, 177 (1912). Wiegner, Kolloid-Zeitschr. 8, 227 (1911).

[2]) Zsigmondy, Göttinger Nachr. v. 22. Juli 1916 und Reitstötter, Inaug.-Diss. Göttingen (noch nicht gedruckt).

die in bezug auf Gleichteiligkeit hohen Anforderungen genügen und frei von unsichtbaren Teilchen sind, so dass sie ein gutes Ausgangsmaterial für die vorliegende Untersuchung bildeten.

Zur Verwendung gelangten drei Hydrosole vom Teilchenradius $r_1 = 16{\cdot}8$ (Serie A, B, C), $r_2 = 13{\cdot}4$ (Serie D) und $r_3 = 24{\cdot}2\ \mu\mu$ (Serie E und F).

Koagulation. Je 50 ccm einer 0·2-normalen Kochsalzlösung wurden, wie in Kapitel IIB beschrieben, möglichst plötzlich unter starkem Umrühren in je 50 ccm der auf das 10—20fache verdünnten Goldlösung geschüttet. Nach Verlauf von 2, 5, 10, 20, 40 und 80 Sekunden wurde nun zur Unterbrechung der Koagulation zu jeder Portion der Flüssigkeit je 10 ccm einer 1%igen Lösung von Gummi arabicum unter lebhaftem Umschwenken gegossen. Diese Menge übertrifft die zur Schutzwirkung erforderliche um das Hundertfache; dass sie zur schnellen und vollständigen Unterbrechung der Koagulation ausreicht, davon habe ich mich durch mehrfache Untersuchung überzeugt. Sowohl die Farbennuance wie die Teilchenzahlen erlitten nach Gummizusatz keine Änderung, auch wenn man die Hydrosole durch mehrere Tage stehen liess[1]).

Bei späteren Versuchen der Serien E und F wurde auch so verfahren, dass man von den 100 ccm koagulierender Flüssigkeit eine kleine Menge, z. B. 10 ccm abfüllte und diese in eine grössere Menge, z. B. 200 ccm gummihaltiges Wasser goss, um gleichzeitig mit eintretender Schutzwirkung die Kochsalzlösung bis nahe an den Schwellenwert zu verdünnen und so eine doppelte Gewähr für wirksame Unterbrechung der Teilchenvereinigung zu erreichen.

Die Teilchen der so erhaltenen Flüssigkeiten wurden nach entsprechender Verdünnung sofort oder zur Kontrolle nach ein- bis mehrtägigem Stehen ausgezählt. In der Regel ergaben sich bei den zweiten Zählungen keine die Fehlergrenzen der Methode überschreitenden Abweichungen.

2. Ultramikroskopie der koagulierten Goldsole.

Einrichtung des Ultramikroskops. Mit gutem Grunde wurde bisher meist in der Ultramikroskopie die Verwendung von möglichst vollkommenen Objektiven hoher Apertur angestrebt: wächst ja die Helligkeit der Beugungsscheibchen proportional dem Quadrat der numerischen Apertur, gleichzeitig wird eine bessere Auflösung der Teil-

[1]) Ob das Gummi schon in der ersten Sekunde seine volle Wirkung entfaltet kann ich allerdings nicht mit Bestimmtheit sagen. Ist der Schutz eingetreten, so ist er ein dauernder.

chenabstände erreicht. Leider ist mit Objektiven hoher Apertur und starker Vergrösserung ein Übelstand verknüpft, der bei vorliegender Untersuchung sehr ins Gewicht fällt. Die vollkommeneren Beobachtungsmikroskope mit Objektiven hoher Apertur und starker Vergrösserung besitzen eine sehr kleine Sehtiefe (meist wenige μ Tiefe), und der Beleuchtungskegel muss dementsprechend im Raum engster Einschnürung auf eine noch kleinere Tiefe abgegrenzt werden.

Dies bedingt aber Fehlerquellen, die zwar nicht bei der gewöhnlichen Teilchenzählung kleinerer Submikronen zum Zwecke der Grössenbestimmung, wohl aber bei Koagulationsversuchen wegen der Anwesenheit hellerer Teilchen sehr ins Gewicht fallen, da diese auch ausserhalb der hellsten Schicht noch sichtbar werden und kleinere Submikronen vortäuschen können.

Beim Kardioid-Ultramikroskop fällt diese Fehlerquelle zwar weg, seine Anwendung schien aber aus anderen Gründen nicht ratsam[1]).

Ich entschloss mich daher, von der Anwendung der Objektive starker Vergrösserung und Apertur zur Beobachtung abzusehen und zu schwächeren überzugehen. Nach zahlreichen Versuchen wurde als vorläufig zweckentsprechend das Vertauschen der beiden Objektive des Spaltultramikroskops erkannt und zur Anwendung gebracht. Als Beleuchtungsobjektiv diente also für die Untersuchung bei Serie *F* das Objektiv *D**, welches samt der daran befestigten Küvette zur Anwendung kam, als Beobachtungsobjektiv das System *AA* der Firma Zeiß in Kombination mit dem gewöhnlich verwendeten Messokular 4 mit Netzteilung.

Als Spalt diente der Bilateralspalt der Firma Winkel, der eine genügende Breite besitzt. Derselbe wurde unmittelbar vor das Beleuchtungsobjektiv *D** gestellt. Die richtige Einstellung desselben erfordert einige Vorsichtsmassregeln. Um den Beobachtungsraum möglichst scharf vom dunklen Raum optisch abzugrenzen, wurden mittels eines in den Tubus des Beleuchtungsobjektivs eingeschobenen zweiten Spalts von ca. 1 mm Breite die von oben und unten kommenden Strahlen abgeblendet; dementsprechend war der Raum engster Einschnürung von zwei nahezu parallelen Horizontalebenen begrenzt. Der dadurch be-

---

[1]) Es wird daselbst ein Raum von ca. 3—6 μ Dicke durch Quarzplatten abgegrenzt. Die Tiefe dieses Raumes ist nicht konstant, da man das Einklemmen von Staubteilchen zwischen Deckglas und Objektträger nicht ganz vermeiden kann; sie müsste also bei jedem Versuch neu bestimmt werden, und zwar mit Hilfe der Mikrometerschraube, deren Einteilung zur genauen Tiefenermittlung nicht fein genug ist.

dingte Lichtverlust wurde durch Anwendung entsprechend grobteiliger Goldhydrosole ausgeglichen. Zur Durchführung der geeigneten Tiefenbegrenzung wurden beide Spalte vorübergehend vertikal gestellt und der Bilateralspalt solange verengt oder erweitert, bis das scharf abgegrenzte Lichtbündel im Raume engster Einschnürung die Innenseiten des Quadrates der Netzteilung oben berührte. Nach Horizontalstellung der beiden Spalten konnte dann gezählt werden. Der zur Beobachtung dienende Raum war dann würfelförmig und sein Volumen $= L^3$, wo L die Länge der Innenseite des Beobachtungsquadrates darstellt. Dieser Raum hatte eine Grösse von 39 300 μ^3, und die Hydrosole mussten entsprechend stark, z. B. auf das Tausendfache verdünnt werden. Das relativ grosse Volumen, das zur Beobachtung gelangt, und die schwache Vergrösserung des Beobachtungsmikroskops ermöglichen eine genügend lange Betrachtung der Teilchen, um entscheiden zu können, ob Primär- oder Sekundärteilchen vorliegen.

Ich unterlasse hier die Beschreibung aller Einzelheiten bezüglich Zentrierung und Justierung des Apparats, da die vorliegende Anordnung als provisorisch angesehen werden kann und später durch eine vollkommenere ersetzt werden wird.

3. Teilchenzählung.

Um einen guten Mittelwert zu erhalten, wurde bei jedem Einzelwert der Zählung die Flüssigkeit stets um eine kleine Strecke von rechts nach links oder umgekehrt verschoben. Eine auf Stativ befindliche Schraubenklammer, in die der Abflussschlauch der Küvette oberhalb des Quetschhahns eingeklemmt war, diente diesem Zwecke. Nach je zehn Einzelwerten wurde der Quetschhahn geöffnet, um neue Flüssigkeit in den Beobachtungsraum treten zu lassen. Je 200 bis 300 Einzelwerte wurden zur Bestimmung der Teilchenzahl verwendet.

Zunächst wurde allerdings aus 1000—2000 Einzelwerten die Gesamtteilchenzahl n_0 der ursprünglichen Goldlösung bestimmt, hierauf die Zahl der stets in geringer Menge vorhandenen gelben und braunen; durch Subtraktion erhielt man die Zahl der grünen Teilchen.

Bei der Koagulation vermindert sich die Gesamtzahl der Primärteilchen proportional der Verminderung der in der Hauptmenge vorhandenen grünen; da diese viel leichter von den vorhandenen Sekundärteilchen zu unterscheiden sind als die andersfarbigen Primärteilchen, so wurde die Abnahme der grünen Teilchen allein berücksichtigt. Es ist sehr unwahrscheinlich, dass dadurch irgendeine in Betracht kommende Fehlerquelle entsteht, da die braunen und die gelben Teilchen

annähernd die gleiche Grösse (Helligkeit) und Beweglichkeit besassen wie die grünen. Sie werden sich also an der Koagulation in gleichem Masse beteiligen wie die letzteren und müssen demnach bei der Feststellung der relativen Abnahme der Teilchenzahlen nicht berücksichtigt werden, wohl aber bei der Feststellung der Gesamtteilchenzahl.

B. Serienversuche.

Die Versuche der Koagulationsserien *A*, *B*, *C* dienten nur zur vorläufigen Orientierung und zur Erlangung der nötigen Übung in der Unterscheidung von Primär- und Sekundärteilchen.

Serie *D* wurde noch grösstenteils mit dem Spaltultramikroskop in seiner ursprünglichen Anordnung durchgeführt. Als Versuchsobjekt diente Goldhydrosol Au_{HS} mit Teilchen vom Radius $r = 13{\cdot}4\,\mu\mu$. Zur Bestimmung der Teilchenzahl n_0 wurde nicht nur die gewöhnliche Anordnung verwendet, sondern auch eine Anzahl Kombinationen von anderen Objektiven und Okularen. Man erhielt trotz der sehr verschieden grossen Räume, in welchen die Teilchen gezählt wurden und bei verschiedenen Graden der Verdünnung recht gute Übereinstimmung der auf gleiche Räume berechneten Teilchenzahlen. (Vgl. Tabelle 7.)

Tabelle 7.

Beleuchtungsobjektiv	Beobachtungsobjektiv und Okular	Verdünnung	Teilchenzahl bei gleichen Räumen und Verdünnung	Anzahl der Einzelwerte	Raum μ^3
AA	*D** Ok. 4	$^1/_2$	2·35	100	299
			2·20	100	
			2·24	100	
AA	*D** Ok. 1	$^1/_{10}$	2·32	100	900
AA	*C* Ok. 1	$^1/_{20}$	2·19	200	3300
			1·98	200	

Die Abweichungen vom Mittelwert sind nicht grösser als sie infolge der zufälligen Unregelmässigkeit der räumlichen Verteilung in der Regel auftreten. Grösser sind die Fehler bei den Koagulationsversuchen, weil mit zu kleinen Räumen gearbeitet wurde.

Bei Serie *E* und *F* wurde die im Abschnitt III, A, 2 beschriebene Einrichtung und ein Raum von 39 300 μ^3 verwendet. Bei der starken Verdünnung kommen hier die Staubteilchen des Wassers, bzw. der Gummilösung schon erheblich in Betracht, und es gehört einige Übung dazu, sie immer von Primärteilchen zu unterscheiden. Die Möglichkeit aber, die Einzelteilchen länger beobachten zu können, schützt schon er-

heblich vor Täuschungen. Diese Vervollkommnung der Methode führte auch zu einer recht interessanten Entdeckung, dass nämlich die grünen Primärteilchen zunächst zu gleichfalls grünen, aber viel helleren Sekundärteilchen sich vereinigen; erst nach einiger Zeit ändern sie ihre Farbe in Braun. Ob die grüne Farbe den Doppelteilchen im allgemeinen zukommt und die braune erst durch Anlagerung eines dritten oder vierten Teilchens zustande kommt, habe ich noch nicht näher untersucht. Ich halte es für viel wahrscheinlicher, dass die grünen Sekundärteilchen dadurch entstehen, dass die Primärteilchen zunächst noch durch eine ganz dünne Wasserhaut oder durch Spuren fremder Kolloidstoffe voneinander getrennt sind, und dass erst ihre allmählich erfolgende ganz dichte Aneinanderlagerung die Farbänderung bewirkt. Das Gummi arabicum verhindert diese während der Koagulation eintretende Verdichtung, und so kommt es, dass man die grünen Sekundärteilchen nachher im Ultramikroskop zu sehen bekommt. So waren beim Dreisekundenversuch von 197 grünen Primärteilchen 41 verschwunden und dafür 18 hellgrüne aufgetreten, während die Zahl der gelben und roten sich von 22 auf 18·5 vermindert hatte. Bei einem anderen Versuch waren nach 80 Sekunden von 197 grünen Primärteilchen noch 48 vorhanden, ausserdem 5 hellgrüne Sekundärteilchen, während die Hauptmenge der letzteren braun gefärbt war.

Für die Serien E und F wurde ein hochrotes Hydrosol H mit ziemlich grossen Teilchen verwendet.

$$\text{Teilchenradius } r = 24{\cdot}2\ \mu\mu,\quad n_0 \begin{cases} \text{für } E = 0{\cdot}55 \,.\, 10^{10} \\ \;\;\text{„}\;\; F = 0{\cdot}27 \;\;\text{„}\;. \end{cases}$$

Auf 197 grüne Teilchen waren 22 gelbe und rote Primärteilchen vorhanden.

Die Resultate der Koagulationsversuche finden sich in der folgenden Tabelle:

Zeit in Sekunden von Beginn der Koagulation an	Zahl der grünen Primärteilchen für die Serien		
	D	*E*	*F*
0	1·93	1·97	1·97
2	1·42	1·35	—
3	—	—	1·56
5	—	1·19	—
10	1·17	0·89	—
20	0·75	0·52	1·12
30	0·52	—	—
40	—	0·29	0·66 0·76 (?)
60	—	—	0·44
80	—	—	0·49 (?)

Man erkennt gewisse Unregelmässigkeiten, namentlich bei den Werten für kurze Koagulation und bei Serie *F* für 40, 60 und 80 Sekunden. Ich vermute, dass diese letzteren auf kolloide Verunreinigungen des destillierten Verdünnungswassers zurückzuführen sind, deren Wirkung um so mehr in Betracht kommt, je stärker die Verdünnung ist und je länger die Koagulation dauert.

In der Tat geben die über eine halbe bis mehrere Stunden ausgedehnten Versuche ganz unmögliche, viel zu kleine β-Werte.

Einen direkten Beweis für die Wirkungen der Verunreinigungen des Wassers geben folgende Versuche: Au_{R_1} wurde in üblicher Weise mit Wasser verdünnt, und zwar *A* mit Wasser, das für die Versuchsserie gedient hatte; *B* mit besonders gereinigtem Wasser. Nach sechs Stunden wurde die Koagulation unterbrochen.

Die Zählung ergab:

	Noch vorhandene grüne Primärteilchen	Gelbe und braune Teilchen
A	36	134
B	3·2	20

Sowohl die Zahl der Primär- wie der Sekundärteilchen war im Falle *B* viel kleiner als im Falle *A*, also die Koagulation in derselben Zeit viel weiter vorgeschritten. Man darf annehmen, dass der Salzzusatz, geradeso wie die Abscheidung der Farbstoffe bei der Anfärbung der Fasern in der Färberei hier auch die Abscheidung der spurenweise überall vorhandenen Wasserkolloide (Silikate aus dem Glase, organische Kolloide aus Staubteilchen entstanden usw.) begünstigt und dass eine so entstandene Schutzhülle der Vereinigung der Goldsubmikronen hinderlich ist, eine länger dauernde Koagulation sehr beeinträchtigt, ja vielleicht vollkommenen Schutz auf einzelne Teilchen ausübt. Die Wirkung dieser Verunreinigungen kommt bei der kurzen Koagulation weniger in Betracht, bei der lange dauernden aber um so mehr. Ich vermute, dass dieser Einfluss bei allen Koagulationsversuchen mit reinen Goldteilchen zur Geltung kommt, sobald man die Versuchsdauer über mehrere Minuten hinaus ausdehnt; denn auch bei den Versuchen von Westgren und Reitstötter zeigt sich eine Abnahme der β-Werte bei höheren Koagulationszeiten und stärkerer Verdünnung.
Bei den Versuchen waren mir die Herren Dr. Bachmann, Dr. J. Gann und Herr J. Reitstötter behilflich, denen ich für ihre Mitwirkung meinen besten Dank ausspreche.

C. Vergleich mit der Theorie.

Nach v. Smoluchowski[1]) ist die Gesamtzahl der in einem Volumen v zur Zeit t nach Koagulationsbeginn noch existierenden Teilchen:

$$\Sigma \nu = \nu_1 + \nu_2 + \nu_3 + \cdots = \frac{\nu_0}{1 + \beta t}, \qquad (1)$$

worin ν_0 die ursprünglich im Volumen v enthaltene Zahl der Primärteilchen bedeutet, ν_1, ν_2, ν_3 die Zahlen der zur Zeit t vorhandenen einfachen, doppelten, dreifachen bedeuten und $\beta = 4\pi\, n_0\, D R^2$[2]). — Die Anzahl der einfachen Primärteilchen ist zur Zeit t:

$$\nu_1 = \frac{\nu_0}{(1 + \beta t)^2}, \qquad (2)$$

auf diese Formel beziehen sich die vorliegenden Messungen; Westgren und Reitstötter haben die Abnahme der Gesamtteilchenzahl festgestellt, bei ihrer Arbeit ist Formel (1) anzuwenden.

v. Smoluchowski hat für meine Versuchsresultate die β-Werte nach der Formel (2) $\left(\beta = \frac{1}{t}\left[\sqrt{\frac{\nu_0}{\nu_1}} - 1\right]\right)$ berechnet; sie finden sich in den drei folgenden Tabellen zusammengestellt:

Serie *D*.

t	ν_1	β
0	1·93	—
2	1·42	(0·083)
10	1·17	0·028
20	0·75	0·0302
30	0·52	0·0309

$\beta = 0·0299$

Serie *E*.

t	ν_1	β
0	1·97	—
2	1·35	(0·105)
5	1·19	(0·058)
10	0·89	0·049
20	0·52	0·0475
40	0·29	0·0403

$\beta = 0·0456$

Serie *F*.

t	ν_1	β
0	1·97	—
3	1·56	(0·040)
20	1·02	0·0195
40	0·66	0·0183
	0·76	(0·0153)
60	0·44	0·0187
80	0·49	(0·0126)

$\beta = 0·0188$

Das aus der Teilchenzählung berechnete β sollte für jede Versuchsserie konstant sein; sieht man von den unzuverlässigen Werten ab, so zeigt sich in der Tat annähernde Konstanz, soweit das bei den beträchtlichen experimentellen Schwierigkeiten zu erwarten ist. Die geklammerten Werte für 2—3 Sekunden und ebenso die von mir mit

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 92, 129 (1917) und Physik. Zeitschrift 17, 23 (1916).

[2]) Hierin bedeuten: n_0 die Anzahl der ursprünglichen Primärteilchen in 1 ccm,
D den Diffusionskoeffizienten der Teilchen,
R den Radius der Anziehungssphäre.

Fragezeichen versehenen sind von v. Smoluchowski mit Recht bei der Bestimmung des Mittelwertes von β unberücksichtigt gelassen worden.

Aus:

$$\frac{R}{r} = \frac{\beta}{\frac{2}{3}\frac{H\Theta}{N}\frac{1}{\eta}n_0}\text{[1]}$$

wurde noch das Verhältnis der Radien der Attraktionssphären zum Teilchenradius berechnet.

Es ergab sich für die Serie D: $\frac{R}{r} = 1{\cdot}40$, für die Serie E: $\frac{R}{r} = 3{\cdot}12$, für die Serie F: $\frac{R}{r} = 2{\cdot}63$. Die Werte für D können wir mit Bezug auf das früher Gesagte unberücksichtigt lassen, da wegen Anwendung der alten Einrichtung des Spaltultramikroskops die β-Werte in dieser Serie sicher zu klein sind.

Aus E und F ergibt sich, dass das Verhältnis von $\frac{R}{r}$ ca. 2·6 bis 3 beträgt, dass also die Radien der Wirkungssphäre mehr als doppelt so gross sind wie die Teilchenradien, was auch der Fall sein muss, wenn sie sich auf eine gewisse Entfernung anziehen, da $\frac{R}{r} = 2$ für den Fall des Haftens bei unmittelbarer Berührung gilt. (Vgl. Anm. 1, S. 604.)

Eine sehr beachtenswerte Ergänzung und Erweiterung des experimentellen Materials ist in jüngster Zeit von Westgren und Reitstötter geschaffen worden, welche die Verminderung der Gesamtteilchenzahlen festgestellt haben, und zwar nicht im Spaltultramikroskop, sondern nach der schon von Westgren früher ausgearbeiteten Zählmethode in einer Pizeïnkammer zwischen Deckglas und Objektträger. Sowohl die Formel zur Berechnung von β bzw. $\frac{R}{r}$, wie auch die Methode waren also andere als die von mir benutzten; trotzdem zeigte sich eine recht gute Übereinstimmung in den $\frac{R}{r}$-Werten. Im folgenden gebe ich einige Resultate aus dieser Arbeit wieder. Der Teilchenradius war hier stets 96 $\mu\mu$.

---

[1] $H = 8{\cdot}31 \,.\, 10^7$
$N = 6{\cdot}2 \,.\, 10^{23}$
$\eta = 0{\cdot}01$
$\Theta = 290$

I.

$\nu_0 = 2{\cdot}69 \,.\, 10^8$ pro ccm
$\eta = 1073 \,.\, 10^{-5}$
$\Theta = 290{\cdot}4$

Zeit in Sekunden	$(\Sigma\nu)\,10^{-8}$	$\frac{R}{r}$
0	2·69	—
60	2·34	3·74
120	2·25	2·47
240	2·02	2·07
420	1·69	2·10
600	1·47	2·09
900	1·36	1·62
1320	1·20	1·41

II.

$\nu_0 = 5{\cdot}22 \,.\, 10^8$ pro ccm
$\eta = 1060 \,.\, 10^{-5}$
$\Theta = 291{\cdot}0$

Zeit in Sekunden	$(\Sigma\nu)\,10^{-8}$	$\frac{R}{r}$
0	5·22	—
60	4·35	2·56
120	3·63	2·81
180	3·38	2·33
300	2·75	2·33
420	2·31	2·31
600	1·95	2·16
900	1·48	2·19

III.

$\nu_0 = 10{\cdot}07 \,.\, 10^8$ pro ccm
$\eta = 1045 \,.\, 10^{-5}$
$\Theta = 291{\cdot}4$

Zeit in Sekunden	$(\Sigma\nu)\,10^{-8}$	$\frac{R}{r}$
0	10·07	—
60	7·08	2·75
120	5·54	2·60
180	4·96	2·17
240	4·05	2·40
300	3·82	2·12
360	3·39	2·15

IV.

$\nu_0 = 20{\cdot}22 \,.\, 10^8$ pro ccm
$\eta = 1082 \,.\, 10^{-5}$
$\Theta = 290{\cdot}2$

Zeit in Sekunden	$(\Sigma\nu)\,10^{-8}$	$\frac{R}{r}$
0	20·22	—
30	13·40	3·41
60	11·00	2·80
120	7·92	2·60
180	6·30	2·48
300	4·82	2·14
420	3·73	2·15
600	2·86	2·05

Man sieht, dass die Koagulationszeiten annähernd proportional der Verdünnung zunehmen und dass $\frac{R}{r}$ im Mittel fast durchaus grösser als 2·2 ist, im Mittel der drei ersten Versuche meist grösser als 2·5 in guter Übereinstimmung mit den Resultaten meiner Serien *E* und *F*. Auch bei anderen Teilchenradien (76, 120 und 182 $\mu\mu$) wurde das Verhältnis $\frac{R}{r}$ bei den ersten drei Versuchen im Mittel 2·2 bis 2·4 gefunden. Ausführlicheres darüber wird von den beiden Forschern demnächst selbst berichtet werden.

Die allmähliche Abnahme von $\frac{R}{r}$ kann nicht wundernehmen; denn sowohl die oben erwähnte Wirkung der Wasserkolloide wie auch

eine vereinfachende Annahme bei der Ableitung der Formel müssen die Resultate in diesem Sinne beeinflussen[1]).

Der Einfluss der Wasserkolloide ist hier allerdings durch Anwendung von sorgfältig gereinigtem Wasser stark herabgesetzt; dafür wurde aber in stärkerer Verdünnung gearbeitet, wodurch das Verhältnis $\frac{\text{Wasserkolloide}}{\text{Goldoberfläche}}$ ungünstig beeinflusst wird[2]).

Auch bei meinen Versuchen macht sich, falls man alle Beobachtungen heranzieht, eine Abnahme von β, bzw. von $\frac{R}{r}$ bemerkbar; hier aber sind die ersten Werte als unzuverlässig zu bezeichnen, da sie sich nur auf wenige Sekunden beziehen. Bei Westgren und Reitstötter sind aber die ersten Koagulationsversuche schon auf eine Minute und darüber ausgedehnt, und die Unterbrechung geschah mit einem ganz ungewöhnlichen Überschuss des wirksamsten Schutzkolloids, der Gelatine, beinahe momentan.

Durch alle diese Versuche erscheint auf Grund der v. Smoluchowskischen Koagulationstheorie die schon lange gemachte Annahme, dass die Koagulation eines irreversiblen Hydrosols auf Anziehungskräfte zwischen den Ultramikronen zurückzuführen ist, weitgehend begründet. Die Stabilität der Hydrosole mit normaler Teilchenladung ist auf die elektrische Ladung der Teilchen zurückzuführen, und dieses Hindernis der Teilchenvereinigung wird durch Entladung, welche der Elektrolytzusatz bewirkt, beseitigt. Die Theorie von v. Smoluchowski gestattet auch ein ungefähres Urteil über die Radien der Attraktionssphäre; diese erweisen sich als nicht viel grösser als der doppelte Teilchenradius. Das Gesetz der Abnahme dieser Anziehungskräfte mit der Entfernung ist vorläufig noch nicht feststellbar. Es ist aber anzunehmen, dass die Attraktion sehr stark mit der Entfernung abnimmt, wie überhaupt bei Kräften, die in der Kapillaritätslehre in Betracht kommen.

Dafür sprechen viele Tatsachen in der Kolloidchemie, so die irre-

---

[1]) Die Ableitung der Formel enthält die Annahme, dass $D.R$ oder $\frac{R}{r}$ auch für Doppelteilchen und mehrfache Teilchen konstant ist. Diese vereinfachende Annahme ist bei Doppelteilchen sicher nicht ganz erfüllt und wird um so weniger zutreffen, je weniger dicht sich die Teilchen bei der Koagulation zusammenlagern, je mehr sie also von der gleichfalls vorausgesetzten Kugelgestalt abweichen. Es ist wohl anzunehmen, dass dieser Einfluss zur Geltung kommt; aber obige Resultate sprechen mehr für den Einfluss der Wasserkolloide.

[2]) Die Kolloide können aus dem Glase stammen.

versible Koagulation der Metallhydrosole, die bekanntlich einen sehr dichten, wasserarmen Niederschlag geben. Auf keinerlei Weise gelingt es, die einmal dicht vereinigten Metallteilchen wieder voneinander zu trennen, weder durch Wegwaschen der fällenden Elektrolyte, noch durch nachträgliche Aufladung der Teilchen, noch auf andere Weise. Sobald zwei Goldteilchen mit reiner Oberfläche vereinigt sind, lassen sie sich nicht mehr trennen; verhindert man aber die innige Berührung der einzelnen Metallteilchen, z. B. durch zwischengelagerte Kolloide (wie kolloide Kieselsäure, Zinnsäure bei Cassiusschem Purpur), so lässt sich durch nachträgliche Aufladung die Trennung trotz eingetretener Koagulation wieder durchführen.

In solchen Fällen, wenn also die Metallteilchen in einiger Entfernung voneinander gehalten werden, vermag die elektrische Ladung die Teilchenattraktion noch zu überwinden.

D. Einfluss der Teilchenabstände.

Das gleiche gilt von allen peptisierbaren Gelen, wie vom Gel der Zinnsäure, des Eisenoxyds, des Arsensulfids usw. Dieselben sind meist sehr wasserreich, und man darf annehmen, dass ihre Amikronen in diesem Zustande durch Wasserhüllen voneinander getrennt sind. Ladet man die Gelteilchen genügend auf (z. B. bei Zinnsäure durch Spuren von Alkali, bei kolloidem Eisenoxyd durch kleine Mengen von Säure oder Ferrichlorid usw.), so tritt Zerfall des Gels ein, und zwar in einer später näher zu beschreibenden Weise, indem der flockenartige Verband zunächst an den Stellen gelöst wird, wo er an sich schon gelockert war. Die sehr interessanten Beobachtungen werde ich bei anderer Gelegenheit beschreiben.

Trocknet man das Gel aber ein, so dass die Einzelteilchen zur Berührung kommen, dann ist die Peptisation mit verdünnten Lösungen von Alkali oder Säure überhaupt nicht mehr möglich[1]), und man muss zu energischem chemischen Eingriff mit konzentrierten Reagentien schreiten, um auf dem Umwege über eine chemische Verbindung das Sol zurückzugewinnen.

In überraschender Weise dokumentiert sich der Einfluss des Teilchenabstandes bei sehr lockeren, leicht peptisierbaren Hydrogelen der Zinnsäure, z. B. bei dem von Heinz[2]) untersuchten Gel, das sich mit Alkali noch peptisieren liess bei einem Molekularverhältnis 200 SnO_2

---

[1]) Vgl. Zur Erkenntnis der Kolloide, S. 177 u. 178, Jena 1905.

[2]) E. Heinz, Inaug.-Diss. Göttingen 1914 und Referat: Zsigmondy, Zeitschr. f. anorg. Chemie 89, 213 (1914).

zu $1 K_2O$. Heinz fand, dass nach einmaligem Absaugen dieses Gels (wobei es einen Teil seines Wassergehaltes verlor) nicht mehr mit stark verdünnter Kalilauge peptisierbar war. Näher ist dies Verhalten von Glixelli untersucht worden[1]).

Es zeigte sich, dass um so mehr konzentrierte Lauge und um so grössere Mengen derselben zur Peptisation gebraucht wurden, je mehr Wasser beim Filtrieren aus dem Gel entfernt worden war, je näher die Teilchen also aneinander rücken, und zwar ist, wie aus der Tabelle in Anm. 1 ersichtlich, ein so enormer Unterschied in der Peptisierbarkeit zu erkennen, dass man an chemische Veränderung des Niederschlags denken möchte, etwa an Dehydratation, die aber bei Gegenwart von überschüssigem Wasser und wegen des angewandten niederen Druckes sicher nicht eingetreten ist.

Alle diese Versuche, ferner auch die Tatsache, dass die Gele beim Eintrocknen immer fester werden u. a. m. geben Belege für die von vornherein plausible Annahme, dass die Attraktionskräfte mit abnehmendem Radius stark zunehmen.

E. Beziehungen zu anderen Erscheinungen.

Die Attraktionsradien R geben demnach nicht die grösste Distanz an, in welcher zwei Teilchen überhaupt aufeinander anziehend wirken, sondern sind jedenfalls kleiner als die Sphären einer bereits vorhandenen schwachen Anziehung, und es ist anzunehmen, dass schnell bewegte Teilchen die Sphären R durcheilen ohne sich zu vereinigen, während langsam bewegte auf grössere Distanz als R zum Zusammentreten gezwungen werden.

Noch grösser würden die Anziehungsbereiche sein, wenn die An-

[1]) Aus den noch nicht publizierten Versuchen sei folgendes mitgeteilt: Das Gel der Zinnsäure war so leicht peptisierbar, dass das Molarverhältnis 1 Mol KHO : 500 Mol SnO_2 bereits vollständige Peptisation bewirkte. Nach Abfiltrieren desselben in der in A bezeichneten Weise, waren die in B gegebenen Molarverhältnisse $KHO : SnO_2$ noch nicht ausreichend, vollständige Peptisation bei einstündigem Kochen zu bewirken:

A	B
1. Auf dem Papierfilter gesammelt	1 : 20
2. Auf dem Kollodiumfilter abgesaugt	1 : 10
3. Auf dem Kollodiumfilter so stark wie möglich abgesaugt (Gel pulvrig)	1 : 5

Gel 3 brauchte mehr als viermal soviel KHO als Gel 1 und hundertmal soviel als das frische Gel, um wieder in ein Sol zurückverwandelt zu werden. Glixelli hat auch gefunden, dass das Gel selbst eine schwache negative Ladung trägt, die aber nicht ausreicht, um Peptisation herbeizuführen. [Kolloid-Zeitschr. 13, 195 (1913).]

ziehung polar auf bestimmte Stellen verteilt wäre wie bei Magneten. Es ist nicht unmöglich, dass derartiges den Tatsachen entspricht, und ich möchte auf einige Erscheinungen hinweisen, die damit vereinbar sein könnten. Häufig tritt der Fall ein, dass Kolloide kristallisieren. Besonders ausgesprochen zeigt sich dies keim kolloiden Silber[1]). Nicht nur Hydrosole desselben, sondern auch pulverige Niederschläge verwandeln sich nach Wochen oder Monaten in ein Haufwerk von Kristallen.

In der Regel wird diese Kristallisation erklärt unter der Annahme dass grössere Teilchen auf Kosten der kleineren heranwachsen, indem diese sich zu einer gegenüber den grösseren Kriställchen übersättigten, aber gegenüber den kleineren Teilchen ungesättigten Lösung auflösen, in der die erstgenannten Teilchen fortwährend weiterwachsen, bis alle kleineren aufgezehrt sind. v. Weimarn nimmt aber an, dass die Teilchen selber zu grösseren Kristallen zusammentreten.

Sollte ein solches Zusammenwachsen der Ultramikronen zu wohlausgebildeten mikroskopischen Kristallen tatsächlich stattfinden, so würde das auf bevorzugte Richtungen schliessen lassen, mit denen die Teilchen sich anziehen. Allerdings müssten erst Beweise für den tatsächlich erfolgenden Zusammenschluss der Submikronen zu mikroskopischen Kristallen erbracht werden, und bei kolloidem Gold ist ein Heranwachsen der Niederschläge zu solchen Kriställchen noch nicht beobachtet worden.

F. Attraktion zwischen verschiedenartigen Teilchen. Schutzwirkung.

Teilchenvereinigung zwischen verschiedenartigen, wenn auch gleichsinnig geladenen Teilchen ist schon lange beobachtet worden, sie gehört zu den alltäglichen Erscheinungen der Kolloidchemie, und wir treffen sie an bei der Schutzwirkung. Hier aber ist der Vorgang von dem der Koagulation insofern verschieden, als er nicht zu einer vollständigen Ausflockung führt, sondern zum Stillstand kommt, wenn die Teilchen des einen Kolloids genügend von denjenigen des anderen aufgenommen haben[2]). Die Ultramikronen der elektrolytempfindlichen Kolloide bleiben isoliert und werden geradezu gegen Koagulation durch

[1]) C. Lea, v. Weimarn, Zsigmondy, vgl. des Verfassers Kolloid-Chemie, 1912, S. 131.

[2]) Näheres über Schutzwirkung vgl. des Verf. Kolloidchemie, S. 112. Nur wenn die beiden reagierenden Kolloide entgegengesetzte Ladung tragen, tritt bei gewissen Mengenverhältnissen vollkommene Koagulation ein (W. Biltz, Neisser u. Friedemann).

Elektrolyte geschützt. Zuweilen, wenn die Teilchen des Schutzkolloids gross sind, vereinigen sich auch mehrere Goldteilchen mit einem des Schutzkolloids, und dieser Vorgang kann ultramikroskopisch verfolgt werden[1]).

Wir haben hier also Attraktion zwischen verschiedenartigen Teilchen, selbst wenn dieselben gleichsinnig und stark elektrisch geladen sind wie bei ammoniakalischen Caseïnlösungen und kolloidem Gold. Bei den enormen Unterschieden der Schutzwirkung zwischen verschiedenen Kolloiden müssen wir spezifische Anziehung annehmen, die ähnlich der chemischen Affinität von der Natur der in Betracht kommenden Substanzen abhängig ist. W. Biltz hat seinerzeit, um dieser Ähnlichkeit Ausdruck zu verleihen, für die Ursachen derartiger Wirkungen den Namen Zustandsaffinität vorgeschlagen.

G. Beziehungen zu bisherigen Theorien der Koagulation.

Es ist nicht meine Absicht, eine eingehende Kritik der früheren Koagulationstheorien zu geben, und ich verweise diesbezüglich auf die Ausführungen von Fr. Powis[2]) und v. Smoluchowski[3]). Nur einige Bemerkungen, die Problemstellung betreffend, mögen hier gestattet sein.

Die meisten Koagulationstheorien sind zurückzuführen auf zwei von Hardy aufgestellte Fundamentalsätze, deren wesentlichsten Inhalt ich hier wiedergeben möchte[4]).

1. Der isoelektrische Punkt stellt sich als ein solcher von grosser Bedeutung heraus, da mit Annäherung an diesen die Stabilität des Hydrosols abnimmt und im isoelektrischen Punkt verschwindet, indem Koagulation oder Fällung eintritt[5]).

2. Das Koagulationsvermögen eines Salzes ist durch die Wertigkeit eines seiner Ionen bestimmt; das koagulierende Ion hat immer das entgegengesetzte elektrische Zeichen wie das Teilchen[6]).

Diese Sätze sind (neben einigen anderen) von Hardy näher begründet worden. Gegen den ersten wurden aber Einwände erhoben, auf deren wichtigsten schon weiter oben eingegangen worden ist[7]).

---

[1]) Vgl. Anm. 2, S. 631.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 89, 186—212 (1914).

[3]) Ibid. 1917.

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie 33, 385 (1900).

[5]) Vgl. S. 388 der Hardyschen Arbeit (der Satz ist leider durch die Übersetzung entstellt und in fehlerhaftem Deutsch wiedergegeben).

[6]) Vgl. S. 391 der Hardyschen Arbeit.

[7]) Ich brauche hier nicht auf Billitzers Einwand einzugehen, nach welchem Hydrosole gerade im isoelektrischen Punkte besonders stabil sein sollen, da der-

Die Betrachtung der Kurve Fig. 4 (Abschnitt IIC) lehrt, dass Hardy in der Tat recht hat, wenn er sagt, dass die Stabilität des Hydrosols mit Annäherung an den isoelektrischen Punkt abnimmt, dass aber andererseits Powis nicht mit Unrecht betont, dass das Gebiet der schnellen Koagulation bereits vor der vollständigen Entladung der Teilchen erreicht wird. Bei kolloidem Gold hat diese Feststellung allerdings nur die Bedeutung einer kleinen Korrektur, da im Gebiet der schnellen Koagulation die Teilchen schon recht weitgehend entladen sind, man also dem isoelektrischen Punkt schon nahe steht.

Diese beiden Sätze Hardys waren, wie erwähnt, grundlegend für die meisten Theorien der Koagulation und enthalten zwei Fundamentalprobleme, die von den Autoren und Referenten, welche sich mit Koagulationstheorien befassten, nicht immer genügend auseinander gehalten wurden.

Die erste Frage könnte etwa so formuliert werden:

Warum treten die Teilchen der elektrolytempfindlichen Hydrosole zusammen, wenn sie bis zum isoelektrischen Punkt (oder unter das kritische Potential) entladen werden?

Die zweite Frage: Welche Prozesse spielen sich bei der Entladung der Teilchen ab, wie erklärt sich die Wertigkeitsregel? ist viel verwickelter und kann wohl erst dann präzise beantwortet werden, wenn wir über die Natur der Teilchenladung genauer unterrichtet sind.

Hieran schliessen sich noch einige Fragen über das Wesen, die Lage und Dicke der elektrischen Doppelschicht, schliesslich über den Gültigkeitsbereich der Wertigkeitsregel, ihre Ausnahmen u. a. m.

Speziell Probleme dieser Art sind gewöhnlich in den Vordergrund des Interesses gestellt und dabei das erste Fundamentalproblem nicht immer genügend beachtet worden.

Bezüglich der ersten Frage sind Ansichten geäussert worden, die zunächst unser Interesse beanspruchen.

---

selbe nicht auf einwandfreier experimenteller Grundlage ruht. Dagegen haben Picton und Linder schon 1905 (Journ. Chem. Soc. 87, 1934) aus Adsorptionsversuchen von kolloidem Ferrioxyd und Arsensulfid gegenüber sauren und basischen Farbstoffen geschlossen, dass die körnigen Aggregate in diesen Hydrogelen noch einige Ladung behalten, dass also die zwischen Teilchen und Flüssigkeit bestehende Potentialdifferenz nicht vollkommen aufgehoben, sondern nur soweit vermindert wird, dass Kohäsionskräfte die abstossenden Kräfte, die durch die Potentialdifferenz hervorgerufen werden, gerade zu überwinden vermögen. Dieser Gedanke ist, wie erwähnt, von Powis, der sich auf ganz anderes Versuchsmaterial stützt, näher begründet worden.

Bredig[1]) stellte 1901 die Theorie auf, dass es sich bei der Koagulation um eine „kapillarelektrische Oberflächenverkleinerung" handle, welche um so schneller verläuft, je grösser die Verminderung der Potentialdifferenz gegen das Medium ist. Wie die Oberflächenspannung des Quecksilbers im isoelektrischen Punkt ein Maximum aufweist, so sollen auch die Kolloidteilchen ein Maximum der Oberflächenspannung gegen das Wasser besitzen, und darauf beruhe die schnelle Koagulation.

Es soll also eine stets bestehende Oberflächenspannung zwischen Teilchen und umgebendem Medium geradeso wie beim Lippmann-Phänomen im isoelektrischen Punkt ein Maximum haben, und die Teilchen zusammenführen.

Wenn die Analogie mit dem Lippmann-Phänomen soweit zutreffend wäre, so müsste die Oberflächenspannung in allen Fällen also auch bei normal geladenen Kolloidteilchen Koagulation bedingen, nur etwas langsamer. Dies widerspricht der Tatsache, dass kolloide Lösungen unter Umständen jahrelang unverändert bleiben, aber sofort koagulieren, wenn man Elektrolyte hinzufügt[2]). Auch ist nicht recht ersichtlich, wie die Oberflächenspannung der Kolloidteilchen gegen Wasser zwei Teilchen zusammenführen soll, die gar nicht in einer Oberfläche liegen, sondern getrennt voneinander in ihr schweben[3]). Nimmt man aber an, dass die Oberflächenspannung im Moment der durch die Brownsche Bewegung herbeigeführten Berührung zweier Teilchen zur Geltung kommt, so würde nur dann eine wirksame Verkleinerung der Oberfläche herbeigeführt werden können, wenn die beiden Teilchen gleich Tröpfchen einer vollkommenen Flüssigkeit miteinander verschmelzen würden[4]). Dass dies nicht der Fall ist, dass die Teilchen sich vielmehr flockenartig zusammenlagern, habe ich bei kolloidem Gold an anderer

---

[1]) Anorganische Fermente, S. 15, Leipzig 1901.

[2]) Vgl. auch Freundlichs Bemerkungen in der Zeitschr. f. physik. Chemie **80**, 141, 142 (1903); ferner Ellis, ibid. **80**, 597 (1912).

[3]) Man kann unter Aufrechterhaltung der Oberflächenspannung als wirksame Ursache ein solches Aneinanderschieben — auch fester Teilchen — ohne Verschmelzung, wie v. Smoluchowski in Graetz, Handb. d. Elektr. und Magnet. München 1914, Bd. II, S. 421, bemerkt, durch bestimmte Annahmen über die Kapillarkräfte erklären; dann erscheint es aber einfacher, diese Kräfte als Ursache der Teilchenvereinigung anzusehen, als die Oberflächenspannung, deren Begriff hypothesenfrei durch den Ausdruck $\frac{\text{Oberflächenenergie}}{\text{Fläche}}$ gegeben ist.

[4]) Bei Tröpfchen, die einander berühren, ohne zusammenzufliessen, kommt die Oberflächenspannung im Sinne der eben gegebenen Definition gar nicht zur Geltung (vgl. die vorhergehende Anm.).

Stelle[1]) aus optischen Gründen gefolgert. Powis ist bei Emulsionen zu demselben Resultat gekommen[2]). Auch aus anderen Erscheinungen kann man schliessen, dass eine derartige Verkleinerung der Gesamtoberfläche bei der Koagulation in der Regel nicht eintritt. — Diese Dinge waren allerdings zur Zeit der Aufstellung der Bredigschen Theorie noch nicht bekannt.

Billitzer nahm an, dass die fällenden Ionen als Koagulationszentren wirken, indem ein Ion zahlreiche Teilchen entladet und so sammelnd auf die Primärteilchen einwirkt. Diese Annahme steht aber in Widerspruch mit der Elektronentheorie, nach welcher ein Teilchen keine kleinere Ladung aufweisen kann als ein einwertiges Ion, und mit den Tatsachen, da die Ladung der Ultramikronen in der Regel viel grösser ist als die der Elektrolytionen, was schon aus der Möglichkeit hervorgeht, sie allmählich zu entladen. (Versuche von Burton, The Svedberg, A. Galecki u. a.)

Freundlich hat in früheren Arbeiten angenommen, dass Asymmetrien der elektrischen Ladung die Teilchen — während des Elektrolytzusatzes — zusammenführen; auch diese Auffassung hat sich nicht bewährt[3]), und Freundlich hat sie selbst zum Teil verlassen[4]).

Es bleibt, wenn man von unbegründeten Hypothesen (z. B. über Oberflächenspannung zwischen Wasserhüllen und dem umgebenden Wasser u. dgl.) absehen will, noch die einfache Annahme, die schon früher öfter ausgesprochen wurde[5]), aber in der Regel wenig Beachtung gefunden hat, dass zwischen den entladenen Teilchen Anziehungskräfte bestehen, die die Teilchenvereinigung herbeiführen. In vorliegender Arbeit hat diese Auffassung auf Basis der Theorie von v. Smoluchowski eine eingehende Begründung erhalten.

Wir können damit also den Satz aussprechen, dass die Koagulation elektrolytempfindlicher Hydrosole auf Anziehungskräfte zwischen den Teilchen zurückgeführt werden kann, deren Wirkung bei genügender elektrischer Teilchenladung durch diese kompensiert wird. Der Elektrolytzusatz vermindert oder neutralisiert die Ladung, und dann tritt die Attraktion in Wirkung.

---

[1]) Kolloidchemie S. 107, Leipzig 1912.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 89, 194 unten (1915).

[3]) Vgl. Powis, ibid. S. 207, v. Smoluchowski, ibid. 92, 133 (1917).

[4]) Freundlich u. Ishizaka, ibid. 83, 125 und Kolloid-Zeitschr. 12, 235 (1913). Freundlich u. Schlucht, Zeitschr. f. physik. Chemie 85, 658 (1913).

[5]) Vgl. z. B. Barus u. Schneider, ibid. 8, 289 (1891); Picton u. Linder, loc. cit. III G, Anm. 7. Zsigmondy, Zur Erkenntnis der Kolloide, Jena 1905, S. 178; Kolloidchemie S. 92, Leipzig 1912.

Die zweite Frage: Welche Vorgänge spielen sich bei der elektrischen Entladung ab, kann, wie erwähnt, wohl erst dann präzise beantwortet werden, wenn man über die Ursachen der Teilchenladung vollkommen orientiert ist.

Da zwei Körper, die sich berühren, aber fast immer Kontaktpotentiale annehmen, andererseits in wässeriger Lösung Ionen vorhanden sind, so werden mannigfache Ursachen zu berücksichtigen sein.

Bei Berührung von Isolatoren tritt, wie Coehn gezeigt hat, Ladung nach Massgabe der Dielektrizitätskonstante ein, und man wird hier wohl Elektronenladung annehmen. Auch bei kolloiden Lösungen, z. B. von Metallen, können sie eine Rolle spielen. So laden sich die meisten Substanzen in reinem Wasser negativ in Übereinstimmung mit der sehr hohen Dielektrizitätskonstante des Wassers. Bei dem enormen Einfluss der Elektrolyte auf diese Teilchenladung, sogar auf das Vorzeichen derselben wird man aber den Flüssigkeitsionen einen wesentlichen Einfluss zuschreiben müssen. In der Tat nehmen die meisten Forscher Ionenwirkungen an, Aufnahme oder Abgabe von Ionen, Ionenabsorption oder Ionisierung der Oberflächenmoleküle.

Alle diese Faktoren können sich an der Teilchenladung beteiligen, und es ist schwer, zwischen ihnen zu entscheiden. So wird die Teilchenladung, welche Schwefel in Benzol oder Terpentinöl annimmt, sicher eine andere Ursache haben als die von Proteïnteilchen, die sich in schwach alkalischer oder neutraler Lösung negativ, in schwach saurer aber positiv aufladen; oder von kolloidem Platin in Wasserstoff oder Sauerstoff enthaltendem Wasser, worin sich die Platinteilchen nach Billitzer wie Elektroden verhalten.

Die Art der aufladenden Ionen muss aber von wesentlichem Einfluss sein auf die Reaktionen des betreffenden Kolloids, also auch auf die Schwellenwerte bei der langsamen Elektrolytkoagulation. Kolloide, wie die reinen Metallhydrosole, einige kolloide Sulfide und Salze zeigen allerdings noch ein ziemlich übereinstimmendes Verhalten, indem hier die Wertigkeitsregel gilt, und Freundlich hat gezeigt, dass bei ihrer Fällung Ionenadsorption massgebend ist, indem die stärker adsorbierbaren Ionen auch in kleineren Konzentrationen fällen als die weniger adsorbierbaren.

Bei kolloidem Eisenoxyd dagegen hat Duclaux dargetan, und bei der kolloiden Zinnsäure konnte Heinz[1]) nachweisen, dass die Wertigkeitsregel nicht gilt, und in letzterem Falle, dass auch die Adsorbier-

[1]) E. Heinz, Inaug.-Diss. Göttingen 1914.

barkeit der Ionen nicht massgebend ist, dass vielmehr chemische Einflüsse für die Fällungswerte bestimmend sind, derart, dass bei der kolloiden Zinnsäure äquivalente Mengen derjenigen Kationen zur Koagulation eben ausreichen, die mit den Stannationen unlösliche Salze bilden, ganz unabhängig von der Wertigkeit der betreffenden Ionen und übereinstimmend mit des Verfassers Theorie der Peptisation[1]).

Von Ionen, die lösliche Stannate bilden, ist viel mehr erforderlich als von ersteren. Hier kann Ionenabsorption oder auch Zurückdrängung der Dissoziation des adsorbierten, die Ladung bedingenden Ions die Entladung herbeiführen.

Überblickt man noch das individuelle Verhalten der kolloiden Oxyde und der organischen Kolloide, so wird leicht verständlich, dass die chemische Seite des Problems nicht vernachlässigt werden darf, wenn man einen Einblick in die Vorgänge, welche der Entladung der Kolloidteilchen zugrunde liegen, erhalten will, und die künftige Kolloidchemie wird festzustellen haben, welche Ionen bei der Aufladung der Kolloidteilchen in den einzelnen Fällen in Betracht kommen: denn sie sind zweifellos mitbestimmend für deren Reaktionen, wenn nicht sogar ausschlaggebend.

Sieht man aber von den Detailfragen, die mehr chemisches Interesse besitzen, ab, so ist die Antwort auf die vorliegende zweite Frage verhältnismässig einfach. Schon in den Versuchen von Picton und Linder, die inzwischen vielfach bestätigt worden sind, liegt ein Teil der Antwort: bei der Elektrolytkoagulation werden von den Ultramikronen Ionen aufgenommen, die die Teilchenladung soweit erniedrigen, dass Zusammentritt der Primär- zu Sekundärteilchen auf Grund der zwischen ihnen bestehenden Anziehungskräfte erfolgen kann. Die fällenden Ionen bleiben bei den Ultramikronen und gehen in den Niederschlag.

Die Ionenaufnahme bei der Koagulation kann verschiedene Ursachen haben: Ionenadsorption, Verschiedenheit der Teilungskoeffizienten zwischen zwei verschiedenen Phasen, Bildung einer unlöslichen Verbindung mit den die Ladung bewirkenden Ionen, Zurückdrängung der Ionisation von Oberflächenmolekülen.

Da auch mehrere dieser Vorgänge nebeneinander sich abspielen können, so wird eine korrekte Beantwortung der Frage ungemein erschwert, und, da bei der Koagulation verschiedener Kolloide mit verschiedenen Koagulationsmitteln einmal der eine, ein anderes Mal der andere Prozess vorherrschen kann, so ergibt sich, dass eine allgemeine

[1]) Kolloidchemie, S. 79.

Theorie der Koagulation nicht möglich ist, sobald man auf derartige spezialisierte Fragen eingeht, die sich nicht allgemein, sondern nur von Fall zu Fall entscheiden lassen.

Fasst man diese Probleme jedoch als Gegenstand der speziellen, und nicht der allgemeinen Kolloidchemie auf, so wird ihre Bearbeitung in Zukunft zweifellos reiche Früchte tragen, und man darf von Untersuchungen dieser Art eine wertvolle Bereicherung nicht nur der Chemie, sondern auch der Industrie der Kolloide erwarten. Der allgemeine Teil des Problems wird aber durch diese Auffassung wesentlich vereinfacht.

Zusammenfassung.

1. In der Einleitung wird die Frage erörtert, ob es möglich ist, aus der Koagulationsgeschwindigkeit auf etwa vorhandene Anziehungskräfte zwischen den entladenen Kolloidteilchen schliessen zu können.

2. Versuche, bei welchen die Farbänderungen der Goldhydrosole als Indikator für die bis zu einem gewissen bestimmten Grade vorgeschrittene Koagulation verwendet wurde, ergaben, dass jede reine kolloide Goldlösung bestimmter Beschaffenheit und Konzentration ein bestimmtes Minimum der Koagulationszeit ($t_{(VR)}$) besitzt, unabhängig von der Natur und in weiten Grenzen unabhängig von der Konzentration der fällenden Elektrolyte. (Näheres II, C.)

3. Das Gebiet der schnellen Koagulation wird schon erreicht, ehe die Teilchen vollständig entladen sind, immerhin tragen sie dann nur mehr kleine elektrische Ladungen. Die Beziehungen zu den Ergebnissen von Hardy und Powis werden im Abschnitt II, C eingehend auseinandergesetzt.

4. Die Koagulationszeit $t_{(VR)}$ ist annähernd umgekehrt proportional der Goldkonzentration (II, D).

5. Es wurde eine Methode zur ultramikroskopischen Verfolgung des Koagulationsverlaufs gegeben (III, A) und die Abnahme der Zahl der Primärteilchen mit der Zeit (neben den sich bildenden heller leuchtenden Sekundärteilchen) festgestellt (III, B).

6. Die Berechnung des Radius der Attraktionssphäre R nach einer von v. Smoluchowski gegebenen Formel aus der Abnahme der Primärteilchenzahl führte bei Serie E und F zu einem Verhältnis $\frac{R}{\text{Teilchenradius}}$, das zwischen 2 und 3 lag, in guter Übereinstimmung mit den Werten, die Westgren und Reitstötter aus der Abnahme der Gesamtteilchenzahl an anderen Hydrosolen nach einer anderen, gleichfalls von v. Smoluchowski gegebenen Formel berechnet hatten.

Es darf demnach als erwiesen gelten, dass die entladenen Teilchen, welche sich bis zu einer gewissen Distanz R nähern, aber sich noch nicht unmittelbar berühren, bereits zur Vereinigung kommen, oder anders ausgedrückt, auf kleine Entfernung sich gegenseitig anziehen (III, C).

7. Die Beziehung zu anderen Tatsachen der Kolloidchemie werden in den Abschnitten III, D, III, E und F besprochen, die zu den bisherigen Theorien der Koagulation in III, G, woselbst auch die Problemstellung eingehend erörtert wurde.

Göttingen, Institut für anorganische Chemie.
Im Oktober 1916.

Aufruf von Bewerbern um ein Stipendium aus der „van 't Hoff-Stiftung", zur Unterstützung von Forschern auf dem Gebiete der reinen oder angewandten Chemie.

In Zusammenhang mit den Vorschriften der „van 't Hoff-Stiftung", gegründet am 28. Juni 1913, wird folgendes zur Kenntnis der Interessenten gebracht:

Die Stiftung, welche in Amsterdam ihren Sitz hat, und deren Verwaltung bei der Königlichen Akademie der Wissenschaften beruht, hat den Zweck, jedes Jahr vor dem ersten März aus den Zinsen des Kapitals an Forscher auf dem Gebiete der reinen oder angewandten Chemie Unterstützung zu gewähren. Reflektanten haben sich vor dem dem oben erwähnten Datum vorangehenden 1. November anzumelden bei der Kommission, welche mit der Beurteilung der eingelaufenen Anfragen, sowie mit der Zuerteilung der Beträge, beauftragt ist.

Diese Kommission ist zurzeit folgendermassen zusammengesetzt: A. F. Holleman, Vorsitzender; S. Hoogewerff; A. Smits; E. H. Büchner, Schriftführer. Die Kommission hat die Befugnis, noch andere Mitglieder zur Mitbeurteilung der Anfragen zu ernennen, jedesmal für höchstens ein Jahr.

Die Namen derjenigen, welchen eine Unterstützung gewährt worden ist, werden öffentlich bekannt gemacht. Die betreffenden Personen werden gebeten, einige Exemplare ihrer betreffenden Arbeiten der Kommission zuzustellen. Sie sind übrigens völlig frei in der Wahl der Form oder des Organs, worin sie die Resultate ihrer Forschungen zu veröffentlichen wünschen, wenn nur dabei mitgeteilt wird, dass die betreffenden Untersuchungen mit Unterstützung der „van 't Hoff-Stiftung" angestellt worden sind.

Die für das Jahr 1918 verfügbaren Gelder belaufen sich auf ungefähr dreitausend Mark. Bewerbungen sind, eingeschrieben per Post, mit detaillierter Angabe des Zweckes, zu welchem die Gelder benutzt werden sollen, und der Gründe, aus welchen die Betreffenden auf eine Unterstützung Anspruch machen, zu richten an: Het Bestuur der Koninklyke Akademie van Wetenschappen, bestemd voor de Commissie van het „van 't Hoff-fonds", Trippenhuis, Kloveniersburgwal, te Amsterdam.

Die Kommission der „van 't Hoff-Stiftung",

A. F. Holleman, Vorsitzender.

E. H. Büchner, Schriftführer.

Amsterdam, Mai 1917.